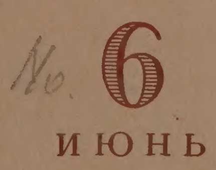
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



ИЮНЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1957

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 18/VI 1957 г. Т-05067 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $3^1/_4$
Печ. л. 8,8 Уч.-изд. л. 9,8 Тираж 3650 экз. Заказ 1503.

2-я типография Издательства Академии наук СССР Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

С. И. ВОЛЬФКОВИЧ

ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ УДОБРЕНИЙ И СОЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 1.

Доклад на объединенном заседании Отделения химических наук АН СССР, Химического факультета МГУ, Института по удобрениям и инсектофунгисидам и др., 2 ноября 1956 г.

К поисковым исследованиям у некоторых научных работников на протяжении ряда лет существовало дуалистическое отношение. Признавая необходимость как теоретических, так и экспериментальных работ поискового характера, эти специалисты нередко считали их неплановым, частным, а иногда даже легковесным делом того или иного исследователя. Между тем поисковая работа является важной частью почти каждого творческого научного исследования — это передний край научного наступления. Без научной разведки, будь-то расчет или опыт, трудно проторить новый путь в химической науке и технике. Пользуясь образным выражением А. Н. Несмеянова, исследователю трудно подняться на следующий этаж науки, иногда даже на одну ступеньку лестницы, ведущей в следующий этаж, без предварительной разведки. Детальное изучение и применение уже определившихся путей и методов вширь — это развитие по этажу, в горизонтальной плоскости. Новая же идея, новая мысль, иногда качественно изменяющая путь развития техники, а иногда являющаяся только звеном в длинной цепи мыслей, требует для своего утверждения и дальнейшей разработки ориентировочной проверки, разведки. Поэтому надо приветствовать происшедший за последнее время перелом в умонастроении многих научных и производственных работников, в результате которого теперь уже все ратуют за развитие инициативных поисковых исследований. Консервативное отношение к поисковым работам приводило к тому, что эту категорию исследований не всегда считали удобным докладывать и публиковать. Этот скептицизм к поисковым исследованиям в меньшей мере коснулся области органического синтеза, хотя размах поисковых работ и в этой области мог быть гораздо шире. Следует оговориться, что под научной поисковой работой мы понимаем не ползучую эмпирику, не стрельбу без мишени. Экспериментальным поискам должны предшествовать всюду, где есть малейшая возможность, теоретический анализ и изучение литературы вопроса, а в химико-технологических работах — также ориентировочный экономический анализ; они должны составить важные, непременные части поисковых работ. На поисковой стадии работ, затрагивающих интересы разных наук, важно войти в контакт с представителями смежных дисциплин в нашей области (с физиками, биологами, техниками), так как в наше время крепости окружают и атакуют разными родами оружия, находящимися в хорошем взаимодействии друг с другом.

После этого вступления, которое имеет целью пояснить или оправдать необычную тему настоящего обзора, я позволю себе кратко изложить некоторые поисковые работы, проведенные за последние годы мною

совместно с моими товарищами по лабототории в Научном институте по удобрениям и инсектофунгисидам им. Я. В. Самойлова (НИУИФ) и на кафедре химической технологии в Московском университете.

Большинство проведенных нами поисковых работ базировалось на трех основных идеях, вернее — задачах. Первая из них исходила из необходимости значительного увеличения эффективности использования питательных веществ удобрений: фосфора, азота, калия и др. Известно, что на одних типах почв растворимые формы фосфатов ретроградируют, связываясь с известью, полуторными окислами железа, алюминия и другими элементами почв в трудно растворимые, а следовательно медленно или вовсе не усвояемые растениями формы. На других типах почв и в других климатических условиях водорастворимые удобрения вымываются из верхних слоев почвы, особенно песчаных, солонцовых и т. п., в результате поливки и дождей в нижние слои, уходя из сферы действия корневой системы. Наконец, недостаточная эффективность удобрений может происходить и от малой подвижности химических соединений в почве, затрудняющей процессы их абсорбции, диффузии, ионообмена и другие, и создающей неблагоприятные физико-химические условия для работы корневой системы из-за несоответствия концентрации и pH питающего раствора, а также других причин.

Имеются химические соединения, которые не применяются в сельском хозяйстве из-за их недостаточной стабильности при обычной температуре, например, карбонаты аммония или соединения, содержащие нежелательные для некоторых растений составные элементы, например хлор-ион в хлоридах калия и аммония. Здесь мы не имеем в виду потери, связанные с неблагоприятными условиями хранения удобрений и распределением их в почве. Некоторые из этих недостатков устраняются посредством гранулирования и кондиционирования удобрений различными добавками. Таким образом, идеальными были бы удобрения, которые питали бы не почву, а растение, не связывались бы почвой, не вымывались бы из нее и отдавали бы растениям питательные вещества со скоростью, которая соответствовала бы почвенным, физиологическим и климатическим условиям.

За последние годы физиологами и агрохимиками внесена ясность в некоторые вопросы метаболизма и кинетики усвоения питательных веществ растениями, благодаря применению изотопов фосфора и кальция, азота и углерода, а также успехам коллоидной химии, методам хроматографии, рентгеновского и спектрального анализа. Понятно, что эта проблема является комплексной, требующей значительного теоретического и методического исследования, в котором вместе с химиками должны работать и агрохимики, и ее разрешение требует длительных поисков в различных направлениях.

Вторая большая задача вытекает из того, что химия соединений фосфора, серы, мышьяка и ряда других элементов, имеющих большое значение в сельском хозяйстве и химической промышленности, разрабатывается очень ограниченно, узко и преимущественно в технологическом аспекте. Отсюда — недостаточное число выпускаемых промышленностью солей и других неорганических соединений и большие «белые пятна на карте» соединений этих элементов. Мало изучен и ряд физико-химических свойств известных соединений, например важная для техники способность к полимеризации и свойства полимеров-окислов и других соединений фосфора, серы, мышьяка, селена и др. Слабо изучается строение и термодинамика этих соединений, их способность к комплексообразованию, несмотря на большое значение этих свойств не только для удобрений, но и для новых видов фосфатных стекол, для водоочистки, пластификаторов и др.

Третья большая задача, относящаяся к области химической технологии, состоит в изыскании более простых и эффективных методов произ-

водства и в разработке такой методической основы и классификации процессов и аппаратов, которые облегчали бы перенос опыта из одних областей в другие. Эти общие основы должны позволить до минимума сократить опытно-заводские и полузаводские работы по изучению и проверке новых методов производства. Конечной целью этой группы исследований, которая проводится путем обобщения имеющегося большого опытного материала и расчетного анализа ряда типичных технологических процессов, является выявление закономерностей, развивающих теорию подобия и правила моделирования с целью экономии времени и средств на крупномасштабные опытные работы.

В настоящем кратком обзоре я остановлюсь лишь на той части поисковых работ, которые относятся к фосфатам, фторидам, нитратам и некоторым новым видам солей и удобрений, а также к процессам химической технологии и вопросам, связывающим химию с земледелием и почвоведением.

Чтобы облегчить изложение, проведенные поисковые работы объединены в три группы: 1) новые продукты; 2) новые методы производства; 3) развитие теоретических представлений и выявление закономерностей. В некоторых работах сочетаются поиски новых продуктов и новых методов их получения. В отдельных работах развитие теоретических представлений и выявление закономерностей, связывающих различные параметры, приводило к выявлению новых свойств продуктов и методов их получения.

НОВЫЕ ПРОДУКТЫ

Ниже перечислены исследованные нами в поисковом порядке химические продукты, их свойства и методы получения. Эти продукты до сих пор в крупных промышленных масштабах не производятся; методы их получения недостаточно разработаны, между тем они представляют перспективный интерес. Такими продуктами являются: метафосфаты аммония, калия и магния; фосфаминовые соединения; фосфаты мочевины и меламина; аммонийные фосфаты магния, цинка и железа; азотные, калийные и сложные удобрения, медленно растворимые в почве; хлориды и оксихлориды фосфора*; фториды и кремнефториды магния, цинка, бария и др.; органические соединения, улучшающие структуру почв — «кондиционирующие» почву вещества: «гидракрил», лигносульфонаты аммония, карбамидные и другие соединения.

Поисковые опыты, посвященные изучению методов получения м е т а ф о с ф а т о в а м м о н и я (NH_4PO_3), преследовали цель получить наиболее концентрированные форсфорноазотные удобрения, содержащие до 73,2% P_2O_5 и 17,5% NH_3. Эта соль, как показали наши опыты, может быть получена в различных полимерных формах, отличающихся разной растворимостью, а следовательно и различной быстротой усвоения азота и фосфора растениями. Некоторые полимерные формы метафосфата аммония могут найти, кроме того, применение в качестве нерастворимых огнезащитных и водоумягчительных средств. Метафосфат аммония является, кажется, единственной простой аммонийной солью, не растворимой в воде; поэтому она может быть применена для обработки древесины, тканей, пластмасс и тому подобных материалов в качестве огнезащитного средства. Вследствие разнообразия полимерных форм, некоторые из которых отличаются друг от друга и содержанием кристаллизационной воды, метафосфаты аммония обладают различными физико-химическими свойствами и представляют значительный теоретический интерес.

В литературе встречаются следующие полимеры метафосфата аммония: NH_4PO_3; $(NH_4PO_3)_2$; $(NH_4PO_3)_3$; $(NH_4PO_3)_4$; $(NH_4PO_3)_4 \cdot 8H_2O$; $(NH_4PO_3)_5$;

* До последнего времени эти соединения производили из элементарных фосфора и хлора; в данном случае речь идет о продуктах хлорирования природных фосфатов в восстановительных или окислительных условиях (о них см. Сообщение 2).

$NH_4PO_3)_6$; $(NH_4PO_3)_{10}$; $NH_4PO_3 \cdot 3H_2O$ (β-метафосфат аммония); $(NH_4PO_3)_{10} \cdot 12H_2O$. Несмотря на имеющиеся в литературе данные о растворимости, электропроводности, вязкости и других свойствах ряда из перечисленных метафосфатов аммония, некоторые из них определены устаревшими методами, неполны и трудно сравнимы. В ряде работ ненадежна и препаративная сторона. Большинство методов получения перечисленных солей не отвечает современным технико-экономическим требованиям. Поэтому, естественно, возникла необходимость изыскания рационального метода производства такой модификации метафосфата аммония, которая была бы достаточно растворима или подвижна в почве. Существующие представления о строении метафосфатов (Тредвелла, Паскаля, Тило, Ходакова и др.) исходят из склонности их к комплексообразованию и выделению воды при конденсации фосфорных кислот. При этом происходит координационное насыщение фосфора с образованием циклической структуры.

Э. В. Брицке и А. П. Дунаев 30 лет назад предложили получать метафосфат аммония взаимодействием NH_3 и P_2O_5, полученного окислением газов, выходящих из печи для возгонки фосфора. Этот метод был исследован в лаборатории с применением электрофильтра для осаждения полученной соли и показал, что при этом наряду с метафосфатом образуются пиро- и орто-соли, в зависимости от температуры, влажности газов и других условий. Эта работа не получила дальнейшего развития из-за сравнительной дороговизны P_2O_5 и трудности получить индивидуальную соль заданного состава и строения. Лишь недавно этот процесс вновь привлек внимание американской химической промышленности, которая освоила его на полузаводской установке.

Ввиду указанных недостатков этого процесса, В. В. Урусов, З. Г. Кулагина с участием докладчика изучали два других метода получения метафосфата: 1) взаимодействием диаммонийфосфата с фосфорным ангидридом и аммиаком при повышенном атмосферном давлении (по схеме, близкой к описанной в германском патенте); 2) дегидратацией ортофосфата аммония нагреванием в среде газообразного аммиака, по предложению В. В. Урусова.

Первая схема может быть выражена уравнениями:

$$(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow NH_4PO_3 + NH_3 + H_2O;$$
$$P_2O_5 + 2NH_3 + H_2O = 2NH_4PO_3$$

или суммарным уравнением:

$$(NH_4)_2HPO_4 + P_2O_5 + NH_3 = 3NH_4PO_3.$$

Опыты, проведенные в автоклаве при давлении от 0,5 до 10 *атм*, с перемешиванием реагентов, в температурном интервале 70—200°, показали, что этим способом возможно получение как кристаллических, так и стекловидных продуктов, близких к теоретическому составу безводного метафосфата аммония. Для получения не растворимых в воде полимерных форм необходима температура ~250° при атмосферном давлении. Получение максимально растворимого в воде и в лимоннокислом растворе метафосфата аммония достигалось при температуре 70° и давлении 2 *атм*. Агрохимические испытания полученных препаратов показали значительный эффект.

Метод, предложенный Урусовым, состоял в термической диссоциации моно- или диаммонийфосфата до метафосфата в среде газообразного аммиака по уравнениям:

$$NH_4H_2PO_4 - H_2O = NH_4PO_3$$

или

$$(NH_4)_2HPO_4 - NH_3 - H_2O = NH_4PO_3.$$

Проведенные опыты нагревания твердой соли в токе аммиака при температурах 240—350° показали, что таким образом удается получить метафосфат аммония с содержанием 17,5% NH_3 и 72% P_2O_5, т. е. близкий к теоретическому составу. В зависимости от температуры и продолжительности нагревания соли продукт может содержать большее (до 94—97%) или меньшее (до 6—7%) количество воднорастворимой или лимоннорастворимой P_2O_5, а при определенных условиях вся соль переходит в практически нерастворимое состояние. Содержание воднорастворимой P_2O_5 с увеличением времени нагревания уменьшается. Гигроскопичность метафосфата аммония соответствует 3—4 баллам шкалы Пестова*. Различные виды соли были подвергуты рентгеновскому и термографическому исследованию и определены их характерные особенности. Вегетационные опыты Долгопрудной агрохимической опытной станции им. Д. Н. Прянишникова показали, что испытанные формы метафосфата не уступают по эффективности ортофосфатам аммония, причем в большинстве случаев воднорастворимые образцы не имели преимуществ перед нерастворимыми в воде. По технико-экономическим соображениям последний метод имеет перед другими, описанными в литературе, ряд преимуществ: для него не требуется ни сравнительно дорогого фосфорного ангидрида, ни применения повышенного давления. Не решена задача аппаратурного оформления стадии нагревания соли в токе газообразного аммиака, требующая конструкторской разработки и опытной проверки. Необходимо также более детальное исследование степени полимеризации соли в зависимости от физико-химических условий ее получения. Этот термический метод заслуживает дальнейшей технологической разработки.

Метафосфат калия (KPO_3) представляет интерес в качестве самого концентрированного фосфорно-калийного удобрения, не содержащего балласта (60% P_2O_5 и 40% K_2O), особенно для удобрения ряда цитрусовых и плодовых культур, табака и цветов. В зависимости от температуры и времени нагревания исходного кислого ортофосфата калия, последующей термической обработки (быстрого или медленного охлаждения) и наличия примесей (окислов железа, алюминия, хлоридов и сульфатов натрия, калия, кальция и др.) можно получать метафосфат калия с большей или меньшей растворимостью в воде, растворе лимонной кислоты или в аммиачно-цитратном растворе или вовсе нерастворимый в этих реагентах. В. В. Урусовым и А. С. Лачковой термографическим методом была установлена зависимость содержания различных по растворимости фосфатов от температуры. Опыты Е. Е. Зуссера (НИУИФ) показали, что при наличии свыше 3% Fe_2O_3 или Al_2O_3 в метафосфате калия он становится растворимым в воде. Е. Е. Зуссером предложен способ получения удобрения, содержащего метафосфат калия, путем взаимодействия природного фосфата, хлористого калия и серной кислоты в суперфосфатной камере или сушильном барабане с нагреванием продукта до 300—400°.

В наших лабораторных опытах с Ж. В. Кирилловой, а в последнее время с Т. А. Баньшиковой (МГУ) было испытано влияние на растворимость метафосфатов калия небольших добавок $NaCl$, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, сульфатов и силикатов, а также Al_2O_3 и Fe_2O_3. Метафосфаты получались нагреванием KH_2PO_4 при температурах от 320 до 960°, в результате чего получались различные полимеры. Образцы метафосфата калия, полученные при 320°, содержали 21% P_2O_5 в воднорастворимой и 62% в цитратнорастворимой форме. Небольшая примесь хлористого магния полностью переводила P_2O_5 в воднорастворимую форму; примеси хлоридов калия, натрия и другие не оказывали такого влияния на растворимость продукта в воде; они приблизительно в равной степени растворялись в растворе лимоннокислого аммония. Образцы метафосфата калия, по-

* Н. Е. Пестов, Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов, Изд. АН СССР, 1947.

лученные при 900°, переходили при добавлении 0,5% окиси железа полностью в водорастворимую форму. Такой же эффект давали примеси Al_2O_3, NaCl, $MgCl_2$ и $CaCl_2$ при введении их в количестве 3%. Кривые нагревания KH_2PO_4 с указанными примесями, записанные на пирометре Н. С. Курнакова, показали дополнительные экзотермические эффекты, которые возникают, по-видимому, в результате образования новых химических соединений. Положительное влияние на растворимость метафосфата в воде оказывали также содержавшиеся в продукте остатки воды из-за неполной дегидратации исходной орто-соли.

Таким образом, опыты указывают на целесообразность детального изучения влияния небольших количеств воды и добавок солей на растворимость метафосфата калия. Аналогичное исследование проводится в настоящее время по модифицированию метафосфата магния (Н. А. Соколов), Первая серия опытов дала результаты, близкие к результатам с метафосфатом калия. Наибольшее влияние на переход P_2O_5 в водорастворимую форму оказала добавка хлористого магния и остаточная вода.

Выше мы указывали на то, что за последние годы агрохимия выдвинула задачу создания таких удобрений, которые питали бы растения и не связывались бы почвой. В качестве таковых Т. И. Соколовой в НИУИФ были синтезированы некоторые соединения амидо- и имидозамещенных фосфорных кислот. Часть этих соединений обладала свойством не поглощаться почвенным комплексом и, по заключению проф. А. В. Соколова (агрохимический отдел НИУИФ), может представить интерес в качестве нового вида фосфорного удобрения, принципиально отличающегося от применяемых в настоящее время.

Для изыскания возможно простого и доступного способа получения амидов фосфорных кислот И. В. Ольхова при консультации А. М. Малец провела в МГУ ряд опытов их получения из газообразных аммиака и фосфорного ангидрида при температуре ~500° (за счет экзотермичности реакции); ею были синтезированы соединения, близкие по составу к триорто- и трипирофосфаминовым кислотам: $(NH_2)_3PO_4$ и $(NH_2)_3\ HP_2O_4$, а также вещество, близкое к смеси дипирофосфаминовых кислот. Продукт, соответствующий триортофосфаминовой кислоте, содержал 44% азота и 31% фосфора; он хорошо растворим в воде и кислотах; при этом большая часть его переходит в фосфат аммония. В наиболее распространенных органических растворителях продукт нерастворим. Эта работа заслуживает развития в технологическом направлении; следует также детально изучить физико-химические и агрохимические свойства этой группы соединений; они могут представить интерес не только как удобрения, но и как антипирены и компоненты субстратов для бродильных процессов и для пекарных целей.

В качестве огнестойких и нерастворимых в воде препаратов для пропитки тканей, древесины и пластмасс нами совместно с Е. Е. Зуссером и Р. Е. Ремен были синтезированы орто-, пиро- и метафосфаты меламина*. Из трех испытанных способов получения метафосфата меламина наиболее простым и экономичным является разработанный нами «суспензионный» способ, отличающийся взаимодействием суспендированных в воде меламина и метафосфорной кислоты. Применение твердых реагентов вместо их очень слабых растворов (обусловленных низкой растворимостью) сильно уменьшает объемы аппаратуры, исключает операции растворения реагентов и сокращает продолжительность декантации, фильтрования и промывания продукта**.

* С. И. Вольфкович, Е. Е. Зуссер и Р. Е. Ремен, Фосфаты меламина, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 571.

** Применение «суспендированных» реагентов вместо растворов представляет интерес и для получения ряда других соединений.

Были изучены два способа получения пирофосфата меламина, дающие продукты одинаково хорошего качества: а) из меламина и ортофосфорной кислоты с последующим нагреванием ортофосфата меламина до 250—260° и б) из растворов меламина и пирофосфата натрия, с последующей обработкой смеси соляной или азотной кислотами. Из трех солей: мета-,пиро- и ортофосфатов меламина растворимым в воде является пирофосфат. Наиболее гигроскопичным является метафосфат меламина, наименее гигроскопичным — пирофосфат меламина. Изучена структура всех этих соединений. Предложенные схемы получения пиро- и метафосфатов меламина следует освоить в опытно-заводских условиях.

К числу нерастворимых в воде антипиренов и сложных удобрений можно отнести также магнийаммонийфосфат $MgNH_4PO_4$. За последние 2—3 десятилетия было сделано несколько попыток использовать магнийаммонийфосфат в качестве многостороннего удобрения, содержащего три питательных элемента — фосфор, азот и магний. Эти попытки, однако, не увенчались успехом, несмотря на весьма благоприятную оценку этого удобрения со стороны агрохимических опытных станций сельского хозяйства. Причиной этого является неустойчивость $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ при хранении; уже при 30—50° эта соль выделяет заметные количества аммиака. Магнийаммонийфосфат не нашел практического применения и в качестве огнезащитного средства (антипирена), хотя и мог бы найти эффективное использование в тех случаях, когда требуется нерастворимая соль, содержащая фосфорную кислоту и аммиак. Большинство огнезащитных препаратов, содержащих эти весьма эффективные компоненты, растворимо в воде, а потому не пригодно для введения в состав органических материалов, которые подвергаются воздействию воды (древесина, ряд пластмасс, строительных материалов и др.).

Изучение равновесных систем $MgO — NH_3 — P_2O_5 — H_2O$ и термографические исследования указывают на возможность получения при определенных условиях магнийаммонийфосфата, содержащего не шесть, а одну молекулу кристаллизационной воды, т. е. соль формулы $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$, которая не разлагается при хранении до температуры 230° и обладает в качестве удобрения и огнезащитного средства другими преимуществами перед шестиводной солью. Одноводная соль почти не гигроскопична, в то время как шестиводная способна поглощать из воздуха большое количество влаги. Из-за меньшего содержания кристаллизационной воды (на 5 молекул) одноводная соль более концентрирована по содержанию полезных составных частей: она содержит 45,7% P_2O_5, 10,9% NH_3 и 25,9% MgO, тогда как шестиводная соль содержит 28,9% P_2O_5, 6,9% NH_3 и 17% MgO. Согласно нашим исследованиям *, последняя не растворима в воде, но хорошо растворима в цитратно-аммиачном растворе и 2%-ном растворе лимонной кислоты и является ценным удобрением для ряда сельскохозяйственных культур и почв.

Опыты применения магнийаммонийфосфата в качестве огнезащитного средства в составе некоторых горючих пластических масс подтвердили эффективность этой соли. Снятые пирометром Курнакова термограммы показывают, что $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ при нагревании до 370° имеет три эндотермических эффекта: при 92—106° (потеря воды); при 244—273° (потеря аммиака) и при 310—314° (потеря аммиака). Часть аммиака остается в продукте даже при температуре 370°. При пропускании воздуха над солью в течение 5 *ч.* при 105° потери аммиака не превышали 0,03%.

Учитывая перечисленные преимущества моногидрата перед гексагидратом магнийаммонийфосфата, авторы разработали способ его получения. Исходными реагентами являются фосфорная кислота, аммиак и магние-

---

* С. И. Вольфкович, Р. Е. Ремен, Аммонийные фосфаты магния, цинка и железа. Статья в сб. «Исследование по прикладной химии», посвященном памяти акад. Э. В. Брицке, Изд. АН СССР, 1955, стр. 143—174.

вая соль (хлористый магний или углекислый магний или гидрат окиси магния):

$$H_3PO_4 + NH_3 + MgO = MgNH_4PO_4H_2O.$$

Разработанный нами с Р. Е. Ремен способ отличается от описанных до настоящего времени тем, что взаимодействие реагентов и осаждение соли проводятся в кипящих растворах. По разработанному способу Опытный завод НИУИФ изготовил несколько опытных партий одноводной соли, которая прошла успешные испытания в качестве антипирена (для линолеума) и в качестве удобрения. На основе проведенных исследований целесообразно провести полузаводское освоение этого процесса для снятия техно-экономических показателей при его непрерывном течении и реализовать это производство. Кроме магнийаммонийфосфата Р. Е. Ремен разработала также процессы получения цинкаммонийфосфата и железоаммонийфосфата, могущих также найти разнообразное применение.

При кислотной и термической переработке природных фосфатов на удобрения и другие продукты выделяется значительное количество фтора, главным образом в виде газообразного четырехфтористого кремния или кремнефтористых солей. Кроме обезвреживания и использования фтора, содержащегося обычно в фосфоритах и апатитах в количестве 2,5—3,2%, перед технологией удобрений и солей возникают задачи расширения ассортимента фтористых продуктов и переработки кремнефтористых соединений во фтористые. В лаборатории изучены методы получения ряда фтористых и кремнефтористых солей, в том числе магниевых, кальциевых, цинковых, аммониевых и др.

В настоящее время методом физико-химического анализа изучается возможность превращения четырехфтористого кремния во фтористый водород путем гидролиза водяным паром, по уравнению:

$$SiF_4 + 2H_2O = 4HF + SiO_2.$$

Рациональное технологическое решение этой задачи значительно повысило бы эффективность использования отходящих фтористых газов фосфато-туковых заводов и открыло бы новые перспективы производства фтористых соединений.

Кроме минеральных удобрений наше внимание за последние годы привлекали органические препараты, улучшающие структуру почв (называемые иногда структурообразующими удобрениями или кондиционирующими почву веществами). Такого рода вещества должны улучшать агрегатное состояние почвы, повышать ее сорбционную и хемосорбционную емкость, способность поглощать воду, сохранять в почве и отдавать растениям питательные элементы. Эта задача привлекла за последние 10—20 лет внимание многих исследователей в ряде стран. В основе поисков лежат, с одной стороны, современные представления о почвенных коллоидах и ионообменных комплексах, выдвинутые К. К. Гедройцом, Е. Н. Гапоном и другими, а с другой — достижения химии высокомолекулярных соединений.

Роль органических веществ почв многообразна: кроме питания растений и воздействия на почвенную структуру некоторые из них являются стимуляторами роста растений и субстратом для развития микроорганизмов. Некоторые ведущие почвоведы придают весьма большое значение решению задачи химического кондиционирования почв. За рубежом для этой цели был предложен ряд органических соединений: гидролизованный нитрилоакрил («крилиум», «полиак»), натриевая соль полиакрилонитрила («акрилан», «флувиум») и многие другие препараты. В СССР в течение ряда лет над этой проблемой работает Физико-агрономический институт ВАСХНИЛ.

Поисковые работы в этом направлении были начаты нами в Московском университете несколько лет назад совместно с В. К. Кусковым и Р. М. Федоровичем, в содружестве с агрохимическим отделом НИУИФ (проф. Ф. В. Турчин). Первые поисковые работы включали синтез и вегетационные испытания различных органических соединений из доступных и сравнительно дешевых сырьевых ресурсов. Было испытано ~25 образцов полученных и синтезированных нами кондиционирующих веществ; сначала было испытано их влияние на агрегирование и набухание почв, на их размывание и гигроскопичность, а затем определялась их эффективность в вегетационных сосудах. Для сравнения были испытаны продукты гидролиза полиакрилонитрила, соли гуминовых кислот и продукты конденсации глицерина с фталевым ангидридом, а затем ряд продуктов нефтепереработки, полимерные композиции мочевины, формалина и фосфатов (названные нами карбамиформами), лигносульфонаты кальция и аммония, продукты переработки бурых углей и др.

Некоторые из испытанных препаратов показали в вегетационных опытах значительный эффект, а потому требуют дальнейшего глубокого изучения с физико-химической, агрохимической и технологической сторон. Перспективный интерес могут представить продукты взаимодействия мочевины и формальдегида с фосфатами и с другими соединениями, которые, в зависимости от количественных соотношений реагентов и ряда физико-химических условий, можно получать с содержанием от 30 до 38% азота, с разной степенью растворимости в воде и аммиачно-цитратном растворе или практически в нерастворимой форме. Это позволит получать удобрения с заданной скоростью поступления азота в растения, в зависимости от вида почвы и водного режима (опыты В. А. Афанасьевой, Н. Л. Соломоновой, Р. С. Сарро и др.). Эти исследования продолжаются в МГУ.

---

* Поисковые работы по новым методам производства удобрений и солей, а также по развитию теоретических представлений, освещены автором в следующем номере «Извест. АН СССР, ОХН» (№ 7, 1957 г.).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

М. М. ДУБИНИН, Е. Д. ЗАВЕРИНА и Д. П. ТИМОФЕЕВ

ОБ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

СООБЩЕНИЕ 1. АНАЛИЗ РАНЕЕ ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Систематическими измерениями изотерм адсорбции различных парообразных веществ активными углями занимался Тимофеев [1]. Опыты Тимофеева позволили дать для многих паров экспериментальную оценку коэффициентов аффинности характеристических кривых потенциальной теории адсорбции [1,2] и служили подтверждением развитых приближенных представлений о связи адсорбируемости и физических свойств парообразных веществ [1—3].

Одновременно разрабатывались основные вопросы потенциальной теории адсорбции газов и паров [4—7]. В результате была установлена связь между пористой структурой углеродного адсорбента и уравнением характеристической кривой и сделана попытка ее теоретического обоснования. Получили развитие представления о структурных типах углеродных адсорбентов и выведены уравнения изотерм адсорбции для адсорбентов с предельными типами структур. В частности, одно из этих уравнений явилось исходным в работе Тимофеева при теоретическом анализе зависимости адсорбируемости паров от их физических свойств [1, 2].

На первоначальном этапе этих представлений не удалось сразу применить наиболее рациональные способы обработки и анализа измеренных изотерм адсорбции. В частности, определение коэффициентов аффинности характеристических кривых производилось графическим методом. Такой путь давал возможность решить поставленную задачу, но ограничивал полноту установления соответствия теории и эксперимента.

В настоящей работе опытные данные Тимофеева подвергнуты заново более совершенной обработке и анализу для подтверждения основных положений развитой потенциальной теории адсорбции и обоснования ряда вытекающих из нее следствий.

ПРИНЯТЫЙ СПОСОБ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для активного угля с мелкими микропорами, в которых адсорбционные потенциалы дисперсионных сил существенно повышены, т. е. активного угля первого структурного типа, уравнение изотермы адсорбции для любого пара имеет вид [5]:

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-B\frac{T^2}{\beta^2}\lg(p_s/p)^2}, \qquad (1)$$

где W_0 — предельный объем адсорбционного пространства, v — объем одного миллимоля адсорбируемого вещества в жидком состоянии; β — коэффициент аффинности характеристической кривой по отношению к характеристической кривой для стандартного пара ($\beta = 1$); B — константа уравнения, определяемая, как и предельный объем адсорбционного пространства W_0, по изотерме адсорбции для стандартного пара.

В дальнейшем будем обозначать для сокращения относительное давление пара через h

$$h = p/p_s \tag{2}$$

и логарифм обратной величины относительного давления через H

$$H = \lg p_s/p. \tag{3}$$

Уравнение изотермы адсорбции (1) в линейной форме имеет вид:

$$\lg a = C - DH^2, \tag{4}$$

где

$$C = \lg \frac{W_0}{v} \tag{5}$$

и

$$D = 0{,}434B \frac{T^2}{\beta^2}. \tag{6}$$

Для стандартного пара — бензола в наших исследованиях — $\beta = 1$ и согласно уравнению (6)

$$D_0 = 0{,}434BT_0^2; \tag{7}$$

из формул (6) и (7) получим:

$$\beta = \frac{T}{T_0}\sqrt{\frac{D_0}{D}}. \tag{8}$$

О соответствии уравнения изотермы адсорбции (1) экспериментальным данным можно судить по выполнению линейной зависимости (4) в координатах $\lg a - H^2$. График позволяет также оценить интервал относительных давлений, в котором уравнение (1) удовлетворительно описывает результаты опытов. По определенным из графика параметрам прямых C и D для стандартного пара по формулам (5) и (7) можно вычислить константы уравнения изотермы адсорбции W_0 и B. Измеренные на опыте изотермы адсорбции для других паров позволяют найти по формулам (5) и (8) предельные объемы адсорбционного пространства и коэффициенты аффинности β с оценкой интервала относительных давлений h, в котором уравнение изотермы адсорбции соответствует опытным данным для каждого пара.

Таким образом, графическая обработка экспериментальных данных с построением уравнения изотермы адсорбции в линейной форме (4) позволяет непосредственно судить о соответствии уравнения опытным данным и определить интервал относительных давлений h, в котором применимо уравнение. Далее по параметрам прямой для стандартного пара мы находим константы уравнения W_0 и B, а по параметрам прямых для других паров — значения W_0 и β, соответствующие опытным данным для каждого пара. Помимо самого факта применимости уравнения изотермы адсорбции в оцененном интервале равновесных относительных давлений важное значение для подтверждения теории имеет рассмотрение величины W_0 и β для различных паров и разных углеродных адсорбентов.

Для активных углей первого структурного типа адсорбция происходит в ограниченном стенками микропор объеме адсорбционного пространства. Это справедливо достаточно строго, если переходная пористость угля не развита слишком значительно. Следствием является объемное заполнение микропор в первичном адсорбционном процессе в результате смыкания адсорбционных слоев на противоположных стенках пор. В результате предельные объемы адсорбционного пространства для различных паров должны быть практически одинаковыми и совпадать с объемом микропор активного угля. Это одно из основных положений теории, подлежащее экспериментальной проверке.

Надежное экспериментальное определение коэффициентов аффинности имеет существенное принципиальное значение, так как они непосредствен-

но выражают отношение адсорбционных потенциалов или работ адсорбционных сил для рассматриваемого и стандартного пара. В достаточно хорошем приближении коэффициент аффинности для каждого пара не должен зависеть от образца, т. е. пористой структуры углеродного адсорбента. Это следствие теории может быть также проведено экспериментально.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В исследовании Тимофеева были измерены изотермы сорбции 16 паров различных веществ при 20 и 0° на двух образцах активных углей [1, 3]. Эти угли были получены в лабораторных условиях путем активирования углекислым газом и водяным паром при температуре 900—950° до обгара ~60% карбонизованных гранул из высокодиспергированного порошка антрацита и лесохимической смолы в качестве связующего (уголь АГ) и карбонизованной скорлупы грецких орехов в виде зерен (уголь КАУ). Образцы активированных углей АГ и КАУ в виде фракций зерен 0,75—1,25 *мм* двукратно обеззоливались в платиновых чашках путем обработки соляной и фтористоводородной кислотами с последующим промыванием дистиллированной водой, высушиванием и термической обработкой в вакууме при 450°.

Исследования Тимофеева были проведены до развития представлений о структурных типах активных углей [5]. Поэтому, с современной точки зрения, избранный режим активирования углей характеризовался слишком высоким обгаром, что сказалось на существенном сужении интервала применимости уравнения изотермы адсорбции (1) со стороны высоких относительных давлений.

Для детальной обработки и анализа были избраны 12 изотерм адсорбции паров различных веществ при 20°. Мы исключили изотермы для паров воды, метилового спирта, муравьиной и уксусной кислот в связи с осложненным механизмом адсорбции, требующим отдельного рассмотрения.

В табл. 1 приведены для различных паров и активных углей константы C и D уравнения изотермы адсорбции (1) в линейной форме (4), указаны интервалы относительных давлений, в которых уравнение удовлетворяет опытным данным, помещены вычисленные величины предельных объемов адсорбционного пространства W_0 и коэффициентов аффинности β.

Несмотря на уже отмеченный неблагоприятный сдвиг верхней границы интервала применимости, уравнение изотермы адсорбции (1) удовлетворяет опытным данным в широком интервале равновесных относительных давлений, заключающем в большинстве случаев три порядка величин. Предельные объемы адсорбционного пространства W_0 при адсорбции паров различных веществ остаются практически постоянными. Средние значения предельных объемов составляют:

$$\text{для угля АГ } \overline{W}_0 = 0{,}371 \pm 0{,}027 \ см^3/г;$$
$$\text{для угля КАУ } \overline{W}_0 = 0{,}497 \pm 0{,}037 \ см^3/г.$$

Таким образом, максимальные отклонения от средних величин не превышают 8%.

Предельные объемы адсорбционного пространства следует сопоставить с объемами микропор исследуемых углей:

$$\text{для угля АГ } v_{ми} = 0{,}384 \ см^3/г;$$
$$\text{для угля КАУ } v_{ми} = 0{,}484 \ см^3/г.$$

Практическое совпадение величин предельных объемов адсорбционного пространства и объемов микропор углей указывает на протекание процесса адсорбции в ограниченном стенками микропор объеме адсорбционного пространства и тем самым служит яркой иллюстрацией физического смысла самого понятия предельного объема адсорбционного пространства для активных углей первого структурного типа.

Вычисленные коэффициенты аффинности по изотермам адсорбции

одного и того же пара на разных углях также можно считать практически одинаковыми, так как максимальные отклонения от средних значений не превышают 3% в наиболее неблагоприятных случаях.

Практическое применение уравнения изотермы адсорбции (1) связано с определением его констант W_0 и B по экспериментальной изотерме адсорбции стандартного пара (бензола) и вычислением величин адсорбции других паров при заданных условиях (h, T). Представляет несомненный интерес оценка возможных отклонений в подобных вычислениях при применении экспериментальных значений коэффициентов аффинности (средних значений, приведенных в табл. 1). Для этой цели были вычислены по уравнению изотермы (1) величины адсорбции всех исследованных паров при 20° и некоторых при 0° на углях АГ и КАУ при трех различных равновесных относительных давлениях. В качестве исходных данных служили только константы W_0 и B, вычисленные по изотермам адсорбции паров бензола; они имели следующие значения (см. табл. 1):

$$\text{уголь АГ } W_0 = 0{,}366 \text{ см}^3/\text{г}; \quad B = 1{,}05 \cdot 10^{-6}$$
$$\text{уголь КАУ } W_0 = 0{,}489 \text{ см}^3/\text{г}; \quad B = 1{,}00 \cdot 10^{-6}$$

Физические константы адсорбируемых веществ приведены в работах [1, 3].

Вычисленные величины адсорбции сравнивались с интерполированными значениями по экспериментальным изотермам адсорбции, графики которых были построены в полулогарифмической шкале $a - \lg p$ в достаточно крупном масштабе. В табл. 2 и 3 дано сопоставление вычисленных и опытных величин адсорбции для углей АГ и КАУ (при 0° были измерены изотермы адсорбции только некоторых паров).

Совпадение вычисленных и измеренных величин адсорбции можно признать достаточно удовлетворительным.

Таблица 1

Константы уравнения изотермы адсорбции и коэффициенты аффинности характеристических кривых

Пар	Уголь АГ					Уголь КАУ					
	C	$D \cdot 10^3$	интервал применимости h	W_0 в см³/г	β	C	$D \cdot 10^3$	интервал применимости h	W_0 в см³/г	β	β среднее
Бензол	0,615	3,92	$3\cdot10^{-5}$—$4\cdot10^{-2}$	0,366	1,00	0,740	3,73	$3\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$	0,489	1,00	1,00
Циклогексан	0,525	3,52	$1\cdot10^{-5}$—$4\cdot10^{-2}$	0,349	1,05	0,660	3,47	$3\cdot10^{-5}$—$1,5\cdot10^{-1}$	0,493	1,04	1,045
Толуол	0,532	2,30	$1\cdot10^{-5}$—$4\cdot10^{-2}$	0,360	1,30	0,645	2,01	$1\cdot10^{-5}$—$4\cdot10^{-2}$	0,469	1,36	1,33
Пропан	0,660	7,67	$7\cdot10^{4}$—$1\cdot10^{-1}$	0,402	0,71	0,765	7,07	$3,4\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-1}$	0,511	0,72	0,715
н.Бутан	0,588	5,15	$1,3\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-1}$	0,380	0,87	0,720	5,22	$1,3\cdot10^{-4}$—$1,5\cdot10^{-1}$	0,515	0,86	0,865
н.Пентан	0,515	3,22	$2\cdot10^{-5}$—$4\cdot10^{-2}$	0,362	1,10	0,647	3,32	$2\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$	0,512	1,06	1,08
н Гексан	0,460	2,30	$1\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-2}$	0,374	1,30	0,580	2,23	$1\cdot10^{-5}$—$3\cdot10^{-2}$	0,494	1,29	1,295
н.Гептан	0,417	1,87	$2\cdot10^{-6}$—$2\cdot10^{-2}$	0,384	1,44	0,535	1,70	$2\cdot10^{-6}$—$4\cdot10^{-2}$	0,505	1,48	1,46
Хлороформ	0,655	5,02	$3\cdot10^{-5}$—$4\cdot10^{-2}$	0,362	0,88	0,790	5,16	$1\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$	0,494	0,85	0,865
Четыреххлористый углерод	0,610	4,28	$1\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$	0,392	0,96	—	—	—	—	—	0,96
Хлористый этил	0,710	7,40	$2,5\cdot10^{-4}$—$1,3\cdot10^{-1}$	0,363	0,73	0,840	7,72	$2,5\cdot10^{-4}$—$1,5\cdot10^{-1}$	0,490	0,69	0,71
Бромистый метил	0,815	11,8	$7\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-1}$	0,359	0,58	0,955	12,2	$7\cdot10^{-4}$—$1,5\cdot10^{-1}$	0,495	0,55	0,565

Таблица 2

Вычисленные и найденные величины адсорбции паров в *мМ/г* при различных равновесных относительных давлениях
(уголь АГ; $W_0 = 0{,}366$ *см³/г*; $B = 1{,}05 \cdot 10^{-6}$)

Пар	Темпера-тура в °С	β	$h = 1 \cdot 10^{-4}$		$h = 1 \cdot 10^{-3}$		$h = 1 \cdot 10^{-2}$	
			вычисл.	опыт	вычисл.	опыт	вычисл.	опыт
Бензол	20	1,00	0,97	0,96	1,83	1,75	2,87	2,86
»	0	1,00	1,20	1,20	2,08	2,05	3,15	2,93
Циклогексан	20	1,045	0,90	0,92	1,61	1,60	2,43	2,56
»	0	1,045	1,10	1,05	1,84	1,85	2,62	2,70
Толуол	20	1,33	1,53	1,52	2,18	2,10	2,81	2,78
Пропан	20	0,715	0,24	0,21	0,85	0,97	2,06	2,30
н.Бутан	20	0,865	0,54	0,58	1,26	1,30	2,30	2,34
н.Пентан	20	1,165	0,92	0,98	1,59	1,70	2,33	2,50
»	0	1,165	1,10	1,27	1,76	1,94	2,47	2,63
н.Гексан	20	1,295	1,19	1,19	1,73	1,77	2,27	2,37
н.Гептан	20	1,460	1,19	1,32	1,60	1,77	1,97	2,28
Хлороформ	20	0,865	0,66	0,73	1,54	1,53	2,81	2,80
»	0	0,865	0,81	0,85	1,68	1,78	2,83	3,12
Четыреххлористый углерод	20	0,957	0,78	0,72	1,56	1,67	2,56	2,70
Хлористый этил	20	0,71	—	—	1,03	1,03	2,52	2,43
» »	0	0,71	0,43	0,55	1,28	1,32	2,80	2,80
Бромистый метил	20	0,565	—	—	0,53	0,57	2,17	2,10

Таблица 3

Вычисленные и найденные величины адсорбции паров в *мМ/г* при различных равновесных относительных давлениях
(уголь КАУ: $W_0 = 0{,}489$ *см³/г*; $B = 1{,}00 \cdot 10^{-6}$)

Пар	Темпера-тура в °С	β	$h = 1 \cdot 10^{-4}$		$h = 1 \cdot 10^{-3}$		$h = 1 \cdot 10^{-2}$	
			вычисл.	опыт	вычисл.	опыт	вычисл.	опыт
Бензол	20	1,00	1,39	1,35	2,54	2,51	3,90	3,93
»	0	1,00	1,70	1,68	2,87	2,92	4,17	3,95
Циклогексан	20	1,045	1,28	1,25	2,22	2,22	3,30	3,28
»	0	1,045	1,55	1,46	2,51	2,52	3,53	3,50
Толуол	20	1,33	2,09	2,16	2,96	2,92	3,79	3,66
Пропан	20	0,715	0,38	0,33	1,23	1,30	2,84	3,17
н.Бутан	20	0,865	0,79	0,73	1,77	1,78	3,14	3,35
н.Пентан	20	1,165	1,30	1,27	2,19	2,24	3,16	3,25
»	0	1,165	1,55	1,62	2,43	2,53	3,35	3,45
н.Гексан	20	1,295	1,66	1,65	2,37	2,42	3,06	3,18
н.Гептан	20	1,46	1,74	1,88	2,31	2,45	2,83	2,98
Хлороформ	20	0,865	0,96	0,98	2,15	2,20	3,81	3,94
»	0	0,865	1,26	1,17	2,33	2,65	4,20	4,30
Хлористый этил	20	0,71	0,45	0,47	1,48	1,30	3,48	3,32
» »	0	0,71	0,65	0,67	1,83	1,72	3,85	3,70
Бромистый метил	20	0,565	—	—	0,80	0,78	3,05	2,85

О ЗАВИСИМОСТИ АДСОРБИРУЕМОСТИ ПАРОВ ОТ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Тимофеевым было показано, что в первом приближении коэффициент аффинности характеристических кривых может быть выражен отношением молярного объема адсорбируемого вещества в жидком состоянии v к молярному объему стандартного вещества v_0 (бензола):

$$\beta = \frac{v}{v_0}. \tag{9}$$

Но если молярные объемы веществ взять в условиях одинаковых внутренних давлений, то можно рассчитывать на улучшение соответствия. Эта

идея была реализована Васьковским, предложившим выражать коэффициент аффинности отношением парахоров веществ [8]:

$$\beta = \frac{P}{P_0}, \tag{10}$$

где P_0 — парахор для стандартного вещества (бензола).

Из данных табл. 4 следует, что вычисленные таким путем коэффициенты аффинности для большинства изученных паров удовлетворительно совпадают с определенными экспериментально. Наибольшие расхождения наблюдаются для паров циклогексана и толуола (~10%). Следует оценить ошибку при вычислении величин адсорбции в наиболее неблагоприятных условиях при таких существенных расхождениях. Так, для паров циклогексана и угля КАУ при $h = 1 \cdot 10^{-4}$ опытная величина адсорбции $a = 1{,}25$ *мМ/г* и вычисленные значения составляют при $\beta = 1{,}045$ $a = 1{,}28$ *мМ/г* и при $\beta = 1{,}17$ $a = 1{,}64$ *мМ/г*.

Таблица 4

Приближенная оценка коэффициентов аффинности характеристических кривых

Пар	β опыт	v/v_0	P/P_0
Бензол	1,00	1,00	1,00
Циклогексан	1,05	1,21	1,17
Толуол	1,33	1,19	1,19
Пропан	0,72	0,99	0,73
н.Бутан	0,87	1,10	0,92
н.Пентан	1,08	1,29	1,11
н.Гексан	1,29	1,46	1,29
н.Гептан	1,46	1,65	1,48
Хлороформ	0,87	0,90	0,89
Четыреххлористый углерод	0,96	1,08	1,07
Хлористый этил	0,71	0,80	0,72
Бромистый метил	0,57	0,62	0,60

Следовательно, отклонение на 11% в коэффициенте аффинности приводит к ошибке на 28% при вычислении адсорбции при указанных условиях. Аналогичным образом для паров толуола и угля АГ при $h = 1 \cdot 10^{-4}$ найдено на опыте $a = 1{,}52$ *мМ/г* и вычислено при $\beta = 1{,}33$ $a = 1{,}53$ *мМ/г* и при $\beta = 1{,}19$ $a = 1{,}25$ *мМ/г*. В данном случае расхождение в коэффициенте аффинности на 10% приводит к ошибке вычисляемой величины адсорбции на 18%. Ошибки на 20—25% во многих случаях допустимы при приближенной оценке величин адсорбции. Следует заметить, что расхождения между результатами вычислений и опыта уменьшаются при более высоких относительных давлениях.

РОЛЬ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО УГЛЯ В АДСОРБЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ

Обе константы W_0 и B уравнения изотермы адсорбции (1) зависят от пористой структуры активного угля. Выше уже было показано, что предельные объемы адсорбционного пространства W_0 для активных углей первого структурного типа практически совпадают с объемами их микропор. Константа B выражает то качество пористой системы адсорбента, которое определяет эффект повышения адсорбционных потенциалов. В простейшей модели этим качеством являются размеры микропор. Чем меньше константа B, тем круче поднимается кривая изотермы в начальной области давлений.

Заменив в уравнении изотермы адсорбции (1) предельный объем адсорбционного пространства на практически равный ему объем микропор угля, получим приближенное уравнение изотермы адсорбции в виде:

$$a = a_0 F, \tag{11}$$

где

$$a_0 = \frac{v_{\text{ми}}}{v} \tag{12}$$

предельная величина адсорбции, отвечающая заполнению объема микропор ожиженным паром, и

$$F = e^{-B\frac{T^2}{\beta^2}(\lg p_s/p)^2} \tag{13}$$

фактор заполнения, выражающий долю заполненного объема микропор в заданных условиях опыта (h, T).

Представляет интерес рассмотрение величин факторов заполнения при адсорбции паров различной природы на активных углях, структура которых изменяется в практически возможных пределах, определяемых границами величин констант B, от $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}2 \cdot 10^{-6}$. В качестве примера паров, характеризующихся различной адсорбируемостью, можно выбрать: пары, близкие к гептану ($\beta = 1{,}46$), бензолу ($\beta = 1{,}00$) и бромистому метилу ($\beta = 0{,}57$).

Таблица 5

Доли заполнения объема микропор при адсорбции разных паров при различных относительных давлениях при 20°

$B \cdot 16^{5}$	β	F		
		$h = 1 \cdot 10^{-4}$	$h = 5 \cdot 10^{-3}$	$h = 1 \cdot 10^{-1}$
0,4	0,5	0,111	0,483	0,871
0,8		0,012	0,233	0,759
1,2		0,0014	0,113	0,662
0,4	1,0	0,577	0,834	0,966
0,8		0,333	0,695	0,933
1,2		0,193	0‘582	0,912
0,4	1,5	0,783	0,923	0,985
0,8		0,614	0,851	0,971
1,2		0,481	0,785	0,955

В табл. 5 приведены вычисленные по уравнению (13) значения факторов заполнения объема микропор активных углей с различной структурой при 20° для разных равновесных относительных давлений, изменяющихся по величинам в пределах трех порядков.

По данным табл. 5 для хорошо адсорбирующихся паров при достаточно высоких равновесных относительных давлениях факторы заполнения объема микропор близки к единице вне зависимости от значений константы B уравнения изотермы адсорбции. Следовательно, в таких случаях адсорбируемость паров в основном определяется развитием объема микропор угля, а их размеры имеют второстепенное значение.

Для мало адсорбирующихся паров при небольших равновесных давлениях факторы заполнения малы и обычно выражаются сотыми долями; их величины резко зависят от констант B уравнения изотермы, причем это влияние на адсорбируемость паров имеет определяющее значение. Развитие объема микропор играет более второстепенную роль.

Эти соображения делают возможным сознательный выбор условий активирования угля в связи с его предназначением в технике.

УСЛОВИЯ СООТВЕТСТВИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ

Обоснованная экспериментально применимость уравнения изотермы адсорбции (1) в широком интервале равновесных относительных давлений позволяет установить зависимость между величинами адсорбции или относительными давлениями при адсорбции в общем случае различных паров на разных образцах активных углей при определенных заданных условиях. Если исходить из уравнения изотермы адсорбции в линейной форме (4), то легко получить:

для условия равенства относительных давлений

$$\lg a_2 = \frac{C_2 D_1 - C_1 D_2}{D_1} - \frac{D_2}{D_1} \lg a_1 \qquad (14)$$

и для условия равенства величин адсорбции

$$H_2^2 = \frac{C_2 - C_1}{D_2} + \frac{D_1}{D_2} H_1^2 . \qquad (15)$$

Для условия равенства заполненных объемов адсорбционного пространства

$$W_2 = W_1$$

или

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{v_1}{v_2} = \text{const} \qquad (16)$$

будем иметь следующее соответствие между равновесными относительными давлениями:

$$H_2^2 = \frac{1}{D_2} \lg \frac{W_0''}{W_0'} + \frac{D_1}{D_2} H_1^2. \qquad (17)$$

Для частного случая адсорбции различных паров на одном и том же образце активного угля $W_0'' = W_0'$, уравнение (17) значительно упрощается и принимает вид:

$$H_2 = \frac{\beta_2 T_1}{\beta_1 T_2} H_1. \qquad (18)$$

Так как в формулы (16) и (18) не входят величины, связанные со свойствами активных углей, то они справедливы для любых образцов углей. Поэтому при относительных давлениях двух паров h_2 и h_1, связанных условием формулы (18) через формулу (3), величины адсорбции этих паров на любых образцах активных углей будут находиться в постоянном отношении. Эти относительные давления можно назвать соответственными.

Таблица 6

Сопоставление величин адсорбции различных паров при соответственных равновесных относительных давлениях

Уголь	1-й пар			2-й пар			a_1 в мМ/г	a_2 в мМ/г	$\frac{a_2}{a_1}$	$\frac{v_1}{v_2}$
	наименование	T_1	h_1	наименование	T_2	h_2				
АГ	CH_3Br	293	$1 \cdot 10^{-1}$	C_6H_6	293	$1,85 \cdot 10^{-2}$	5,42	3,19	0,59	0,62
КАУ	CH_3Br	293	$1 \cdot 10^{-1}$	C_6H_6	293	$1,85 \cdot 10^{-2}$	6,80	4,28	0,63	0,62
АГ	CH_3Br	293	$1 \cdot 10^{-1}$	C_7H_{16}	293	$1,31 \cdot 10^{-3}$	5,42	1,82	0,34	0,37
КАУ	CH_3Br	293	$1 \cdot 10^{-1}$	C_7H_{16}	293	$1,31 \cdot 10^{-3}$	6,80	2,50	0,37	0,37
АГ	C_6H_{14}	293	$1 \cdot 10^{-4}$	C_2H_5Cl	273	$1,84 \cdot 10^{-3}$	1,18	1,60	1,35	1,85
КАУ	C_6H_{14}	293	$1 \cdot 10^{-4}$	C_2H_5Cl	273	$1,84 \cdot 10^{-3}$	1,64	1,22	1,35	1,85
АГ	$CHCl_3$	293	$1 \cdot 10^{-3}$	C_6H_{12}	273	$2,53 \cdot 10^{-4}$	1,53	1,32	0,86	0,76
КАУ	$CHCl_3$	293	$1 \cdot 10^{-3}$	C_6H_{12}	273	$2,53 \cdot 10^{-4}$	2,20	1,86	0,85	0,76

В табл. 6 в качестве примеров приведены соответственные давления для различных паров. Интерполированные по экспериментальным кривым изотерм в полулогарифмической шкале величины адсорбции рассматриваемых паров при соответственных давлениях находятся в практически постоянных отношениях как для угля АГ, так и для КАУ. Однако отношение величин адсорбции не всегда достаточно точно совпадает с обратным отношением молярных объемов веществ в жидком состоянии.

ВЫВОДЫ

1. На обширном экспериментальном материале показано соответствие с опытом развитой потенциальной теории адсорбции паров. Дана оценка интервалов применимости основных уравнений.

2. Рассмотрены зависимость адсорбируемости паров от их физических свойств и ряд следствий, характеризующих особенности адсорбции паров на активных углях.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
6. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Тимофеев, Кандидатская диссертация, М., 1947.
2. М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев, ЖФХ **21**, 1213 (1947).
3. М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев, ЖФХ **22**, 133 (1948).
4. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, ЖФХ **21**, 1351 (1947).
5. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ **23**, 1129 (1949).
6. Л. В. Радушкевич, ЖФХ **23**, 1410 (1949).
7. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ **24**, 1262 (1950).
8. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ДАН **72**, 319 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

Д. Г. КНОРРЕ, Ю. Н. ЛЯСКОВСКАЯ и *Н. М. ЭМАНУЭЛЬ*

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЖИРОВ

Изучение кинетики и механизма окисления жиров несомненно является задачей, имеющей большое теоретическое и прикладное значение. С теоретической точки зрения окисление жиров является одним из частных случаев окисления углеводородов. Действительно известно, что окислению в молекулах жиров подвергается преимущественно углеводородный радикал, связанный с триглицеридной группой. При этом окисление начинается в той части радикала, которая отделена от триглицеридного остатка длинной цепочкой из CH_2-групп, и поэтому кислородсодержащая часть молекул жира, по крайней мере на неглубоких стадиях, не может оказывать никакого влияния на ход окисления. Окисление углеводородных радикалов, входящих в состав молекул жира, протекает практически так же, как окисление углеводородов аналогичного строения. Поэтому любые новые данные, касающиеся кинетики и механизма окисления жиров, являются вкладом в изучение процесса окисления углеводородов вообще.

Наряду с этим изучение окисления жиров представляет собой и самостоятельный интерес. Окисление жиров является важным биологическим процессом. С окислением жиров приходится сталкиваться при хранении пищевых жиров. Окислительные процессы, развивающиеся в жире даже при температурах ниже нуля, приводят, в конце концов, к порче жира. Зная механизм окисления жиров, можно устранить факторы, благоприятствующие развитию окислительных процессов, и, наоборот, задержать развитие окисления. Недавно нами совместно с Шульской при разработке ускоренного метода испытания стойкости жиров к окислительной порче были получены некоторые результаты, касающиеся кинетики окисления жиров в начальной стадии процесса [1]. Кроме того, было исследовано ингибирующее действие бутилоксианизола на окисление жира [2].

Настоящая статья посвящена изложению основных кинетических результатов, полученных в ходе этого исследования, и новых данных, касающихся развития процесса окисления на более глубоких стадиях.

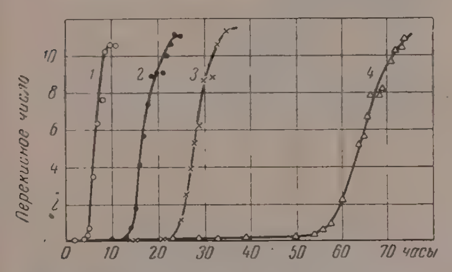
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта окисления нами был выбран свиной жир, поскольку он наиболее легко окисляется, в связи с чем проблема предотвращения окислительной порчи в случае свиного жира является особенно важной. Этот жир представляет собой в основном смесь триглицеридов жирных кислот: стеариновой (12—16%), пальмитиновой (25—30%), олеиновой (41—51%), линолевой (3—8%), линоленовой и арахидоновой (до 2%) [3]. Значительное содержание трех последних высоконенасыщенных компонентов и приводит, по-видимому, к легкой окисляемости свиного жира.

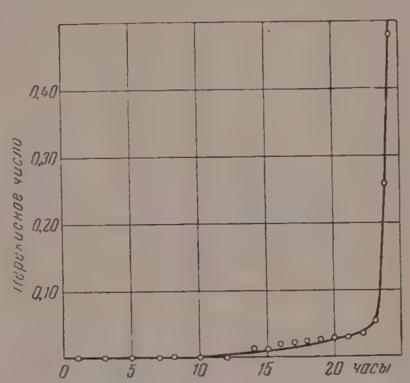
Чтобы избежать действия различных случайных факторов, неизбежных в процессе производственной вытопки, мы исходили не из топленого жира, а из жира-сырца, который вытапливали в лаборатории под вакуумом и хранили в вакууме до момента начала опыта.

Окисление проводилось в окислительной ячейке из молибденового стекла с впаенным в дно пористым стеклянным фильтром, через который подавалась струя воздуха со скоростью 7—8 *л/ч*. В ячейку загружалось 25—50 *г* жира и через определенные промежутки времени из ячейки отбирались пробы и в них обычным йодометрическим методом определялось содержание перекисей. Содержание перекиси в пробе выражалось в перекисных числах, как обычно делается для систем сложного химического состава (приблизительно перекисное число 1 эквивалентно появлению двух гидроперекисных групп на 100 углеводородных радикалов жира).

В качестве антиокислителя нами применялся трет. бутилоксианизол, представлявший собой смесь 3,4- и 2,4-изомеров, который синтезировал-



Фиг. 1. Кинетические кривые накопления перекисей при окислении жира при температурах: *1* — 100°; *2* — 90°; *3* — 80°; *4* — 70°



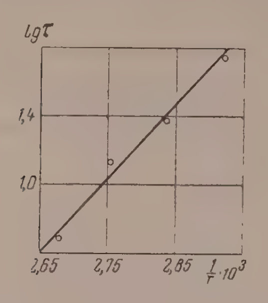
Фиг. 2. Кинетическая кривая накопления перекисей при окислении жира при 90°

ся методом, описанным в нашей предыдущей работе [2]. Этот антиокислитель был нами выбран, поскольку он применяется в зарубежной практике для стабилизации пищевых продуктов и таким образом является объектом, имеющим прикладное значение.

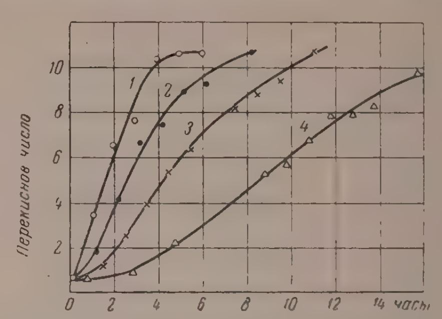
На фиг. 1 приведены кинетические кривые накопления перекисей при окислении жира при различных температурах. Из приведенных данных видно, что процесс окисления состоит из двух стадий — начального периода, в течение которого окисление развивается сравнительно медленно со слабо выраженным автоускорением, и периода быстрой реакции, когда по достижении значений перекисного числа порядка 0,1—0,5 начинается бурное развитие процесса окисления, приводящее к увеличению перекисного числа за небольшой промежуток времени в несколько десятков раз. По достижении перекисного числа порядка 10 накопление перекисей замедляется, и, как видно из фиг. 8, концентрация перекисей проходит через максимум. На фиг. 2 приведена в увеличенном масштабе кинетическая кривая окисления одного из образцов жира на ранних стадиях окисления. В этом масштабе переход от медленного к быстрому развитию процесса виден особенно отчетливо. Переход от медленного к быстрому режиму окисления становится менее отчетливым при понижении температуры, и при 70° резкого излома кинетической кривой практически не наблюдается.

Как известно, важной кинетической характеристикой реакции является ее энергия активации. Если действительно мы имеем дело с разными стадиями процесса, то можно ожидать, что и энергии активации в течение начального периода реакции и в период быстрого окисления должны отличаться. Так как определение скорости реакции в первый ее период, пока перекисные числа составляют лишь несколько сотых, является очень неточной операцией, то в качестве меры скорости мы выбрали продолжительность этой стадии — время τ от начала окисления до достижения

перекисного числа 0,5. Выбор момента окончания первой стадии является в известной мере произвольным, но нетрудно убедиться, что это не сказывается существенно на искомой величине энергии активации. Величина τ

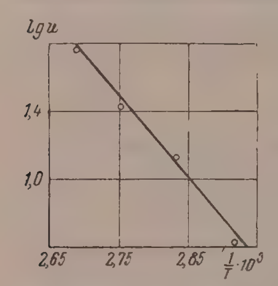


Фиг. 3. Зависимость скорости окисления жира от температуры на первой стадии окисления (τ — время достижения перекисного числа 0,5)



Фиг. 4. Кинетика накопления перекисей во второй стадии окисления жира при температурах: *1*—100°; *2* — 90°; *3* — 80°; *4* — 70°

является величиной, обратной скорости процесса, а поэтому можно ожидать выполнения линейной зависимости lg τ от T^{-1}. Из фиг. 3 видно, что эта линейная зависимость удовлетворительно выполняется и энергия активации равна 20,0 *ккал*.



Фиг. 5. Зависимость максимальной скорости w окисления жира на второй стадии от температуры

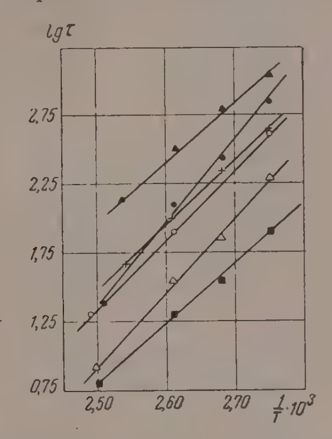
На фиг. 4 в растянутом по оси времен масштабе приведены кинетические кривые второго периода окисления. Для всех кривых в качестве начала отсчета времени выбрано время достижения перекисного числа 0,5. На фиг. 5 в аррениусовских координатах показана зависимость максимальной скорости окисления для второй стадии от температуры. Закон Аррениуса выполняется и в этом случае, но энергия активации оказывается значительно ниже — 14,5 *ккал*. Это дополнительно указывает на то, что при окислении жира мы имеем дело с двумя различными стадиями.

Поскольку мы имеем дело со сложной системой биологического происхождения, то представляло интерес выяснить, насколько сильно меняется основная кинетическая характеристика — энергия активации окисления — от одного образца к другому. Это выяснилось лишь для начальной стадии окисления жира, причем в качестве меры скорости во всех случаях бралось время достижения перекисного числа 0,1. На фиг. 6 приведена в аррениусовских координатах зависимость τ от температуры. Из приведенного графика видно, что наклоны соответствующих прямых линий для различных образцов жира меняются не очень сильно, в пределах 20—25 *ккал*.

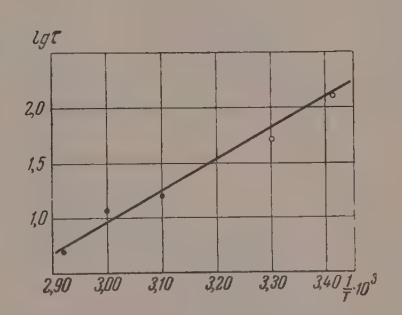
Так как в реальных условиях хранение жиров проводится при низких температурах, когда жир находится в твердом состоянии, то существенно было узнать, можно ли закономерности, наблюдаемые при окислении расплавленного жира, переносить на твердый жир. С этой целью нами было проведено изучение кинетики одного и того же образца жира в расплавленном и в твердом состоянии. Так как у свиного жира переход от расплавленного к застывшему состоянию осуществляется в широком интервале температур, то в качестве объекта этого исследования был взят говяжий жир. Ввиду стойкости говяжьего жира к окислению к нему

добавлялось 0,02% стеарата кобальта, являющегося катализатором окисления. Окисление твердого жира приводилось в той же окислительной ячейке, но жир наносился слоем на стеклянные трубочки, которые и помещались в ячейку.

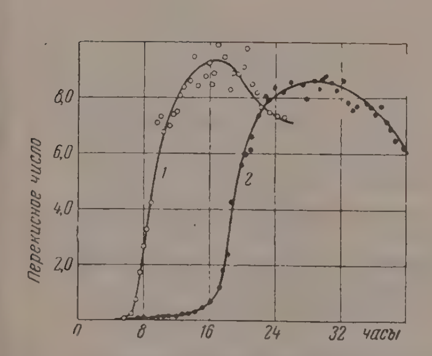
На фиг. 7 в аррениусовских координатах приведена зависимость времени τ достижения перекисного числа 0,1 от температуры. Видно, что точки, отвечающие твердому и расплавленному жиру, лежат на одной прямой, т. е. изменение агрегатного состояния не влияет на основную



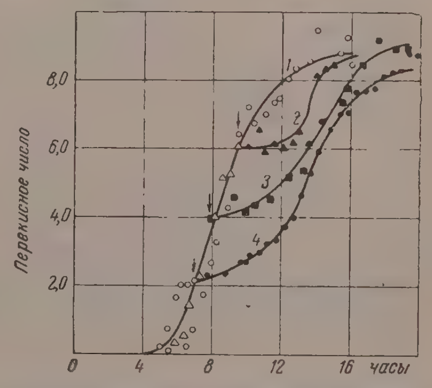
Фиг. 6. Зависимость времени τ достижения перекисного числа 0,1 от температуры для различных образцов жира



Фиг. 7. Зависимость времени τ достижения перекисного числа 0,1 от температуры для окисления говяжьего жира в присутствии 0,02% стеарата Co для расплавленного (●) и твердого (○) жира



Фиг. 8. Кинетика окисления жира при 100° без антиокислителя *1* и в присутствии 0,01% бутилоксианизола *2*



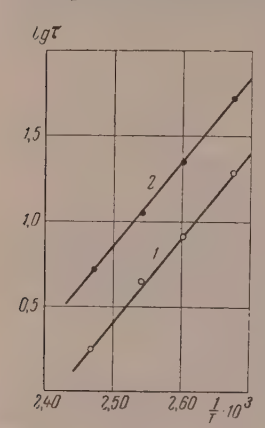
Фиг. 9. Кинетика накопления перекисей во второй стадии окисления жира без бутилоксианизола (кривая *1*) и в присутствии добавки 0,01% бутилоксианизола (кривые *2*—*4*). (Стрелками обозначены моменты введения добавок)

кинетическую константу жира — энергию активации. Это свидетельствует об едином механизме окисления твердого и расплавленного жира.

На фиг. 8 приведены кинетические кривые окисления при 100° свиного жира без антиокислителя и в присутствии 0,01% бутилоксианизола. Добавка антиокислителя, как видно, значительно удлиняет первую стадию процесса. После же того, как окисление прошло достаточно глубоко,

начинается быстрая стадия окисления, причем скорость реакции в этот период такая же, как и в отсутствие антиокислителя. Это связано скорее всего с расходом антиокислителя в течение первой стадии, т. е. бутилоксианизол, будучи добавлен в идущую реакцию во время второй фазы процесса, хотя и не очень надолго, но резко затормаживает процесс (фиг. 9).

На фиг. 10 приведена в аррениусовских координатах зависимость τ — времени достижения перекисного числа 0,1 от температуры для неингибированного окисления и окисления в присутствии 0,02% бутилоксианизола. Соответствующие прямые параллельны друг другу, что указывает на равенство энергий активации ингибированного и неингибированного окисления (для приведенного случая 23 *ккал/мол*).



Фиг. 10. Зависимость времени τ достижения перекисного числа 0,1 от температуры для неингибированного жира *1* и жира с 0,02% бутилоксианизола *2*

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Резкое изменение скорости окисления жира по достижении перекисных чисел порядка 0,1—0,5, а также изменение энергии активации процесса указывает, что мы имеем дело с двумя различными по своему механизму стадиями процесса образования перекисей. Исследуемый жир содержит большое количество непредельных соединений, которые в чистом виде очень легко окисляются (например, этиллинолеат окисляется с заметной скоростью уже при 35° [4]). Поэтому сравнительно медленное с большим периодом индукции окисление жира при температурах вплоть до 100° и выше указывает на наличие в жире каких-то ингибирующих примесей. На это же указывает совпадение энергий активации неингибированного и ингибированного окисления жира. Действительно, скорость образования перекисей определяется скоростью реакции:

$$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROH_2 + R^{\cdot},$$

где RH — исходный жир.

$$W = k_1 [RH] [RO_2].$$

В случае, когда в системе нет ингибиторов, обрыв цепей идет в результате рекомбинации радикалов RO_2, а поэтому:

$$w_и = k_2 [RO_2]^2,$$

где $w_и$ — скорость инициирования; k_2 — константа скорости рекомбинации.

В присутствии ингибитора обрыв цепей идет в результате соударения радикалов RO_2 с молекулами ингибитора I и тогда:

$$w_и = k_i [RO_2] [I].$$

Следовательно, в отсутствие ингибитора:

$$w = w_и^{\frac{1}{2}} \frac{k_1}{k_2^{1/2}} [RH],$$

а в присутствии ингибитора:

$$w = w_и \frac{k_1}{k_i [I]} [RH].$$

Для энергии активации соответствующих процессов можно записать тогда следующие выражения: без ингибитора:

$$E = \frac{1}{2} E_и + E_1;$$

с ингибитором:

$$E = E_{\text{и}} + E_1 - E_i.$$

Таким образом, выражения для энергии активации неингибированного и ингибированного окислений существенно отличаются друг от друга. В то же время введение бутилоксианизола в систему не меняет энергии активации первой стадии процесса. Это лучше всего можно понять, допустив, что механизм первой стадии не меняется существенно от введения антиокислителя, т. е. что исходный жир содержит некоторый антиокислитель того же порядка эффективности (и значит с таким же E_i), что и бутилоксианизол. Поскольку инициирование окисления осуществляется скорее всего за счет распада перекисей, то величина $E_{\text{и}}$ — есть энергия активации распада перекисей, которая в случае гидроперекисей этиллинолеата равна 26 *ккал* [4] (а линолевая кислота является основным высоконенасыщенным компонентом изучаемого жира), E_1 — для линолевой кислоты равна 4 *ккал* и таким образом для E получаем значение 17 *ккал*. Эта величина не очень сильно отличается от найденной для второй стадии окисления жира, что делает вероятным предположение, что вторая стадия есть неингибированное окисление жира, катализированное распадом гидроперекисей.

В этих же предположениях для первой стадии мы получаем:

$$E = 30 - E_i.$$

Так как наблюдаемая энергия активации первой стадии порядка 20—25 *ккал*, то для E_i мы получаем значение 5—10 *ккал*. Это очень правдоподобное значение для реакции радикала с молекулой ингибитора.

Таким образом, наши данные указывают, что первая макроскопическая стадия окисления жира есть окисление в присутствии естественных ингибиторов, имеющихся в жире, а вторая стадия — связана с быстрым развитием окислительных процессов после разрушения этих ингибиторов.

ВЫВОДЫ

1. Накопление перекисей при окислении свиного жира происходит в две стадии. В течение первой стадии идет сравнительно медленная реакция с несильным автоускорением и энергией активации 20—25 *ккал*. Во второй стадии процесс идет с большой скоростью, пока концентрация перекиси не достигнет максимума. Энергия активации этой стадии 14,5 *ккал*.

2. Добавка трет. бутилоксианизола значительно удлиняет первую стадию окисления, не влияя на энергию активации этой стадии.

3. Введение бутилоксианизола на второй стадии резко затормаживает окисление. Однако после некоторой задержки реакция возобновляется с большей скоростью, по-видимому вследствие уничтожения ингибитора.

4. Наличие двух стадий в окислении связано, по-видимому, с наличием в жире природного антиокислителя, по израсходовании которого начинается быстрое окисление.

Институт химической физики
Академии наук СССР и
Всесоюзный научно-исследовательский институт
мясной промышленности

Поступило
24. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Эмануэль, Д. Кнорре, Ю. Лясковская и В. Пиульская Мясная индустрия, № 5, 44 (1955).
2. Н. Эмануэль, Д. Кнорре, Ю. Лясковская и В. Пиульская, Мясная индустрия, № 6, 47 (1955).
3. А. А. Зиновьев, Химия жиров, Пищепромиздат, М., 1952.
4. J. L. Bolland, G. Gee, Trans. Faraday Soc. 42, 236 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

К. А. АНДРИАНОВ и В. А. ОДИНЕЦ

СИНТЕЗ ЖИДКИХ (1 — *n*)-ГЕКСАМЕТИЛПОЛИХЛОРФЕНИЛЭТИЛСИЛОКСАНОВ

Кремнеорганические жидкие полимеры — полиорганосилоксаны — находят широкое применение в различных областях техники; они применяются для изготовления теплостойких смазочных масел с низкой температурой замерзания, гидравлических жидкостей, демпферных жидкостей и т. д. Первые жидкие полиорганосилоксаны были получены из алкилзамещенных эфиров ортокремневой кислоты и алкилхлорсиланов [1—4]. Большая группа жидких полимеров была получена из диметилдихлорсилана и триметилхлорсилана, а также из метилфенилдихлорсилана и триметилхлорсилана [5]. Все жидкие полиорганосилоксаны проявляют слабо полярные свойства и диэлектрическая проницаемость у них находится в пределах от 2,2 до 2,7. Определенный теоретический и технический интерес представляют исследования, связанные с разработкой синтеза жидких, теплостойких, негорючих полиорганосилоксанов с повышенной диэлектрической проницаемостью. Разработка метода синтеза таких полимеров связана с необходимостью увеличения асимметрии полимерных молекул, которая при сохранении основной силоксановой цепи молекулы может быть достигнута введением гетероатомов в органические радикалы. В этом отношении заслуживает внимания введение хлора в фенильный радикал у атома кремния, где подвижность хлора мала, что должно обеспечить термическую и гидролитическую устойчивость полимерной молекулы.

Для синтеза жидких полимеров были взяты хлорфенилэтилдихлорсиланы и триметилхлорсилан. Синтез хлорфенилэтилдихлорсиланов был осуществлен через фенилтрихлорсилан; для этого фенилтрихлорсилан хлорировали газообразным хлором по схеме:

$$C_6H_5SiCl_3 + m\,Cl_2 \rightarrow Cl_mC_6H_{5-m}SiCl_3 + m\,HCl.$$

По этой реакции были получены 3-хлорфенилтрихлорсилан, 1,3-дихлорфенилтрихлорсилан и 1,3,5-трихлорфенилтрихлорсилан. Присоединение этильной группы к хлорфенилтрихлорсиланам было осуществлено по схеме [6]:

$$Cl_mC_6H_{5-m}SiCl_3 + C_2H_5MgBr \rightarrow Cl_mC_6H_{5-m}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{Si}}Cl_2 + MgClBr.$$

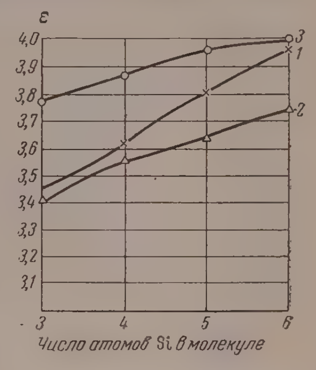
В результате этой реакции были получены 3-хлорфенилэтилдихлорсилан, 1,3-дихлорфенилэтилдихлорсилан и 1,3,5-трихлорфенилэтилдихлорсилан.

Синтез жидких полимеров осуществлялся реакцией согидролиза хлорфенилэтилдихлорсиланов с триметилхлорсиланом, которая протекала по схеме:

$$n\begin{matrix}Cl_mC_6H_{5-m}\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>SiCl_2 + 2(CH_3)_3SiCl \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3SiO\,[\overset{\displaystyle Cl_mC_6H_{5-m}}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{Si}}} - O]_n Si\,(CH_3)_3 + 2(n+1)\,HCl,$$

где $m = 1, 2, 3$; $n = 1, 2, 3, 4$.

Регулируя соотношения между хлорфенилэтилдихлорсиланом и триметилхлорсиланом, получили полимеры со степенью полимеризации $n = 1, 2, 3, 4$. Триметилхлорсилан брали в избытке для того, чтобы обеспечить обрыв цепи молекулы и избежать циклизации продуктов реакции гидролиза. Были получены новые линейные полимеры, состав и свойства которых приведены в таблице.



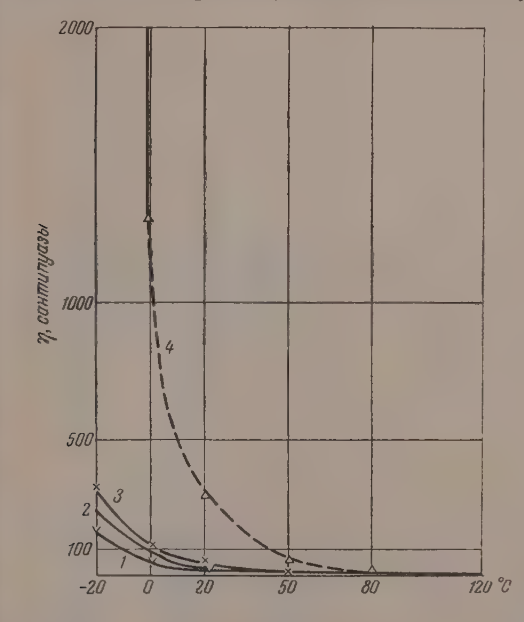
Фиг. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от числа атомов кремния в молекуле:

$$1 — (CH_3)_3SiO\,[\overset{ClC_6H_4}{\underset{C_2H_5}{Si}}O]_n\,Si(CH_3)_3;$$

$$2 — (CH_3)_3SiO\,[\overset{Cl_2C_6H_3}{\underset{C_2H_5}{Si}}O]_n\,Si(CH_3)_3;$$

$$3 — (CH_3)_3SiO\,[\overset{Cl_3C_6H_2}{\underset{C_2H_5}{Si}}O]_n\,Si(CH_3)_3$$

Как видно из таблицы, введение атомов хлора в фенильный радикал изменяет электрическую симметрию молекул и приводит к значительному росту диэлектрической проницаемости; так, у 1,3-гексаметил-2-фенил-2-этилтрисилоксана диэлектрическая проницаемость равна 2,6, а у 1,3-гексаметил-2-хлорфенил-2-этилтрисилоксана она равна 3,46, у 1,3-гексаметил-2-дихлорфенил-2-этилтрисилоксана —3,41, у 1,3-гексаметил-2-трихлорфенил-2-этилтрисилоксана —3,77. С ростом числа звеньев в полимерной молекуле увеличивается диэлектрическая проницаемость, как это видно из фиг. 1. Температурный коэффициент вязкости у гексаметилхлорфенилсилоксанов резко изменяется не только с увеличением цепи полимерной молекулы, но и с увеличением числа атомов хлора в фенильном радикале при одном и том же числе атомов кремния в молекуле.



Фиг. 2. Зависимость вязкости от температуры: *1* — 1,3-гексаметил-2-хлорфенил-2-этилтрисилоксан; *2* — 1,4-гексаметил-2,3-дихлорфенил-2,3-диэтилтетрасилоксан; *3* — 1,5-гексаметил-2,3,4-трихлорфенил-2,3,4-триэтилпентасилоксан; *4* — 1,6-гексаметил-2,3,4,5-тетрахлорфенил-2,3,4,5-тетраэтилгексасилоксан

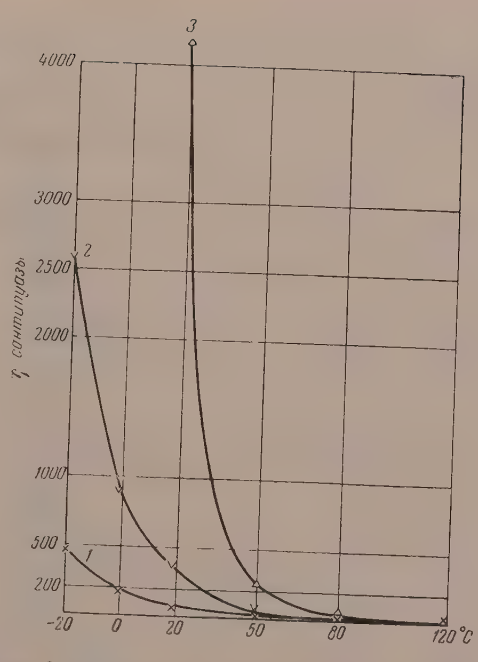
Так, например, у 1,3-гексаметил-2-фенил-2-этилтрисилоксана температурный коэффициент вязкости (для интервала 20÷120°) равен 3,18, у 1,3-гексаметил-2-хлорфенил-2-этилтрисилоксана—7,0, у 1,3-гексаметил-2-дихлорфенил-2-этилтрисилоксана—10,46, а у 1,3-гексаметил-2-трихлорфенил-2-этилтрисилоксана—18,53. Такой резкий рост температурного

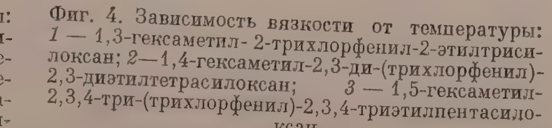
Таблица

Наименование вещества	Формула	$K = \frac{\eta_{20}}{\eta_{120}}$	ε	Энергия активации вязкого течения $E_{вяз}$ в *кал/мол*	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
1,3-Гексаметил-2-фенил-2-этилтрисилоксан	C_6H_5 $(CH_3)_3SiO[SiO]Si(CH_3)$ C_2H_5	3,18	2,61	2666	1,4830	1,0234	87,2	92,37
1,3-Гексаметил-2-хлорфенил-2-этилтрисилоксан	ClC_6H_4 $(CH_3)_3SiO[SiO]_1Si(CH_3)_3$ C_2H_5	7,0	3,46	4377	1,4854	1,0541	97,23	94,26
1,4-Гексаметил 2,3-дихлорфенил-2,3-диэтилтетрасилоксан	ClC_6H_4 $(CH_3)_3SiO[SiO]_2Si(CH_3)_3$ C_2H_5	9,73	3,61	5207	1,5002	1,0634	143,7	147,0
1,5-Гексаметил-2,3, 4-трихлорфенил-2, 3,4-триэтилпентасилоксан	ClC_6H_4 $(CH_3)_3SiO[SiO]_3Si(CH_3)_3$ C_2H_5	11,6	3,80	5610	1,5030	1,1206	190,3	190,8
1, 6-Гексаметил-2, 3, 4, 5-тетрахлорфенил-2,3,4, 5-тетраэтилгексасилоксан	ClC_6H_4 $(CH_3)_3SiO[SiO]_4Si(CH_3)_3$ C_2H_5	28,89	3,96	7702	1,5098	1,1537	236,8	233,2
1,3-Гексаметил-2-дихлорфенил-2-этилтрисилоксан	$Cl_2C_6H_3$ $(CH_3)_3SiO[SiO]Si(CH_3)_3$ C_2H_5	10,46	3,41	5373	1,4963	1,1176	192,4	99,6

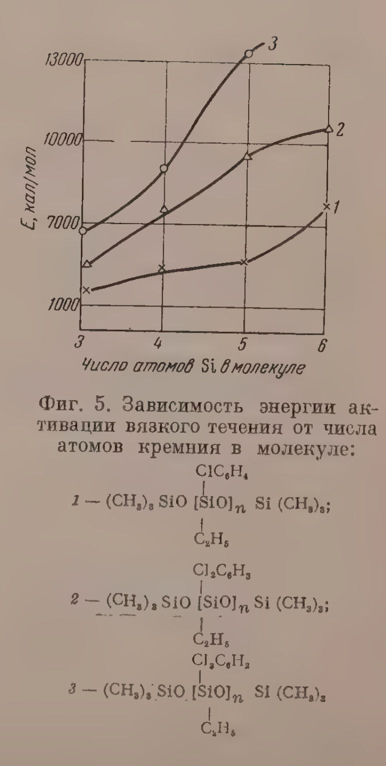
1,4-Гексаметил-2,3-ди-дихлорфенил-2,3-диэтилтетрасилоксан	$C_6H_3Cl_2$ $(CH_3)_3SiO[SiO]_2Si(CH_3)_3$ C_2H_5	25,68	3,56	7427	1,5118	1,1636	153,5	154,6
1, 5- Гексаметил- 2, 3, 4- тридихлорфенил-2,3,4-триэтилпентасилоксан	$Cl_2C_6H_3$ $(CH_3)_3SiO[SiO]_3Si(CH_3)_3$ C_2H_5	62,27	3,64	9452	1,5250	1,1831	204,8	212,0
1, 6-Гексаметил-2, 3, 4, 5-тетрадихлорфенил-2,3,4, 5-темраэтилгексасилоксан	$Cl_2C_6H_3$ $(CH_3)_3SiO[SiO]_4Si(CH_3)_3$ C_2H_5	97,49	3,73	10480	1,5350	1,2620	256,2	255,9
1,3-Гексаметил-2-трихлорфенил-2-этилтрисилоксан	$Cl_3C_6H_2$ $(CH_3)_3SiO[SiO]Si(CH_3)_3$ C_2H_5	18,53	3,77	6680	1,5150	1,2012	106,9	105,2
1,4-Гексаметил-2, 3-ди-трихлорфенил-2,3-диэтилтетрасилоксан	$Cl_3C_6H_2$ $(CH_3)_3SiO[SiO]_2Si(CH_3)_3$ C_2H_5	50,45	3,86	8969	1,5280	1,2507	164,98	164,46
1, 5-Гексаметил-2, 3 ,4-три-трихлорфенил-2,3-4-триэтилпентасилоксан	$Cl_3C_6H_2$ $(CH_3)_3SiO[SiO]_3Si(CH_3]_3$ C_2H_5	326,69	3,96	13240	1,5316	1,3397	223,0	216,8
1,6-Гексаметил-2, 3,4,5-тетратрихлорфенил-2,3,4 ,5-тетраэтилгексасилоксан	$Cl_3C_6H_2$ $(CH_3)_3SiO[SiO]_4Si(CH_3)_3$ C_2H_5	—	3,98	—	1,5470	1,3435	281,0	277,5

Фиг. 3. Зависимость вязкости от температуры: *1* — 1, 3-гексаметил-2-дихлорфенил-2-этилтрисилоксан; *2* — 1,4-гексаметил-2,3-ди-(дихлорфенил)-2,3-диэтилтетрасилоксан; *3* — 1,5-гексаметил-2,3,4-три-(дихлорфенил) - 2,3,4-триэтилпентасилоксан; *4* — 1,6-гексаметил-2,3,4,5-тетра-(дихлорфенил)-2,3,4,5-тетраэтилгексасилоксан





Фиг. 4. Зависимость вязкости от температуры: *1* — 1,3-гексаметил- 2-трихлорфенил-2-этилтрисилоксан; *2*—1,4-гексаметил-2,3-ди-(трихлорфенил)-2,3-диэтилтетрасилоксан; *3* — 1,5-гексаметил-2,3,4-три-(трихлорфенил)-2,3,4-триэтилпентасилоксан



Фиг. 5. Зависимость энергии активации вязкого течения от числа атомов кремния в молекуле:

1 — $(CH_3)_3SiO[Si(ClC_6H_4)(C_2H_5)O]_nSi(CH_3)_3$;

2 — $(CH_3)_3SiO[Si(Cl_2C_6H_3)(C_2H_5)O]_nSi(CH_3)_3$;

3 — $(CH_3)_3SiO[Si(Cl_3C_6H_2)(C_2H_5)O]_nSi(CH_3)_3$

коэффициента вязкости обусловлен увеличением сил межмолекулярного взаимодействия у исследуемых соединений. На фиг. 2 — 4 приведены экспериментальные данные зависимости вязкости от температуры у (1 — *n*)-гексаметилхлорфенилэтилсилоксанов.

Расчеты энергии активации вязкого течения $E_{вяз}$, произведенные по уравнению Аррениуса, $\eta = Ae^{\frac{E}{kT}}$, показали, что энергия активации вязкого течения у исследованных нами (1 — *n*)-гексаметилхлорфенилэтилсилоксанов увеличивается с ростом цепи полимерной молекулы (фиг. 5). Кроме того, энергия активации вязкого течения увеличивается также с ростом числа атомов хлора в фенильном радикале; при одной и той же длине цепи полимерной молекулы $E_{вяз}$ у 1,3-гексаметил-2-фенил-2-этилтрисилоксана 2,66 *ккал/мол*, у 1,3-гексаметил-2-хлорфенил-2-этилтрисилоксана 4,37 *ккал/мол*, у 1,3-гексаметил-2-дихлорфенил-2-этилтрисилоксана 5,37 *ккал/мол*, у 1,3-гексаметил-2-трихлорфенил-2-этилтрисилоксана 6,68 *ккал/мол*. По литературным данным $E_{вяз}$ у 1,4-гексаметил-2,3-тетраметилтетрасилоксана равна 2,51 *ккал/мол* [7,8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие соединения: триметилхлорсилан, т. кип. 56—58°; 35,5% Cl′; 3-хлорфенилэтилдихлорсилан, т. кип. 116—118° (7 *мм*), 30,0% Cl′; 1,3-дихлорфенилэтилдихлорсилан, т. кип. 130—132° (10 *мм*); 26,2% Cl′; 1, 3, 5-трихлорфенилэтилдихлорсилан, т. кип. 142—144° (12 *мм*); 24,0% Cl′; толуол, т. кип. 109—111°.

1,3-гексаметил-2-хлорфенил-2-этилтрисилоксан. В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, термометром, обратным холодильником и мешалкой, помещалось 400 *г* воды и 100 *г* толуола. Содержимое колбы нагревалось до 90—95° и по каплям при интенсивном перемешивании вводилась смесь, состоящая из 100 *г* (0,41 *мол*) хлорфенилэтилдихлорсилана, 108,5 *г* (1 *мол*) триметилхлорсилана и 100 *г* толуола. Реакция проводилась при кипении реакционной смеси 2—3 *ч*. После окончания реакции продукт реакции охлаждался, переносился в делительную воронку и отмывался от соляной кислоты (до отрицательной реакции на хлор-ион). Затем толуольный раствор отделялся от водного слоя, переносился в колбу Кляйзена, где отгонялся толуол. После отгонки толуола кремнеорганическая жидкость перегонялась в вакууме. Для анализа была взята фракция с т. кип. 120—130° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4854; d_4^{20} 1,0541

Найдено %:	C 48,9; 48,6;	H 7,25; 7,88;	Si 21,25; 21,19;	Cl 9,85; 10,15
$C_{14}H_{27}O_2Si_3Cl$. Вычислено %:	C 48,5;	H 7,8	Si 24,2	Cl 10,2

1,4-Гексаметил-2,3-дихлорфенил-2,3-диэтилтетрасилоксан. В реакционную колбу помещалось 300 *г* воды и 75 *г* толуола, содержимое колбы нагревалось до кипения и по каплям при интенсивном перемешивании вводилась смесь 100 *г* (0,41 *мол*) хлорфенилэтилдихлорсилана, 55 *г* (0,509 *мол*) триметилхлорсилана и 75 *г* толуола. Реакция проводилась 2—2,5 *ч*. Во время реакции температура поддерживалась 90—95°. После окончания реакции реакционная смесь переносилась в делительную воронку, отмывалась от соляной кислоты, а затем отгонялся толуол до 140—150°. Кремнеорганическая жидкость получалась окрашенной; разогнать в вакууме при 2—3 *мм* ее не удалось, поэтому полимер после отгонки толуола очищался активированной глиной «кил». Для очистки бралось определенное количество кремнеорганической жидкости и 5—8% от веса жидкости глины «кил». Различное количество глины «кил» бралось в зависимости от окраски кремнеорганической жидкости (для более светлой бралось 5%, а для интенсивно окрашенной бралось 8% глины). Очистка проводилась в круглодонной колбочке, снабженной термометром и мешалкой. Смесь кремнеорганической жидкости с глиной «кил» интен-

сивно перемешивалась 30—40 *мин* при 160—170° с одновременной отгонкой низкокипящих продуктов. Затем реакционная смесь охлаждалась, фильтровалась под вакуумом, и очищенная бесцветная или слабо-желтая жидкость анализировалась на содержание углерода, водорода, кремния и хлора, определялся удельный вес, показатель преломления, снималась зависимость вязкости от температуры и некоторые электрические характеристики.

После гидролиза получено 90 *г* 1,4-гексаметил-2-3-дихлорфенилэтил-2,3-диэтилтетрасилоксана, что составляет 81% от теорет.; n_D^{20} 1,5002, d_4^{20} 1,0634

Найдено %: C 47 44; 47,96 H 6,64; 6,54; Si 22, 21,70 Cl 12,9; 12,8
$C_{22}H_{36}O_3Si_4Cl_2$; Вычислено. % :C 49,7 H 7,1 Si .1 Cl 13,6

1,5-Гексаметил-2,3,4-трихлорфенил-2,3,4-триэтилпентасилоксан. Получен и очищен по выше изложенной методике из 100 *г* (0,41 *мол*) хлорфенилэтилдихлорсилана и 36 *г* (0,33 *мол*) триметилхлорсилана; выход 70%; n_D^{20}1,5030; d_4^{20} 1,1206

Найдено %: C 50,2; 50,24; H 5,92; 6,30; Si 19,34; 19,02: Cl 13,04; 13,29
$C_{30}H_{45}O_4Si_5Cl_3$. Вычислено %: C 50,46; H 6,29; Si 19,57; Cl 14,86

1,6-Гексаметил-2,3,4,5-тетрахлорфенил-2,3,4,5-тетраэтилгексасилоксан. Получен и очищен из 100 *г* (0,41 *мол*) хлорфенилэтилдихлорсилана и 30 *г* (0,27 *мол*) триметилхлорсилана; выход 70%; n_D^{20} 1,5098; d_4^{20} 1,1537

Найдено %: C 49,14; 49,24; H 5,80; 5,86; Si 18,99; 18,70; Cl 15,7; 15,6
$C_{38}H_{54}O_5Si_6Cl_4$. Вычислено %: C 50,67; H 6,00; Si 18,68; Cl 15,75

1,3-Гексаметил-2-дихлорфенил-2-этилтрисилоксан. Получен аналогично из 90 *г* (0,33 *мол*) дихлорфенилэтилдихлорсилана и 86 *г* (0,79 *мол*) триметилхлорсилана; выход 69%; n_D^{20} 1,4963; d_4^{20} 1,1176

Найдено %: C 44,98; 45,04; H 6,73; 6,63; Si 21,48; 21,46; Cl 19,1; 19,5
$C_{14}H_{26}O_2Si_3Cl_2$. Вычислено %: C 44,1; H 6,8; Si 22,05; Cl 18,7

1,4-Гексаметил-2,3-ди-дихлорфенил-2,3-диэтилтетрасилоксан. Получен аналогично из 120 *г* (0,44 *мол*) дихлорфенилэтилдихлорсилана и 57 *г* (0,52 *мол*) триметилхлорсилана; выход 80%; n_D^{20}1,5118; d_4^{20}1,1636

Найдено %: C 45,1; 45,0; H 6,06; 5,98; Si 19,4; 19,4; Cl 23,1; 23,3
$C_{22}H_{34}O_3Si_4Cl_4$. Вычислено %: C 44,0; H 6,0; Si 18,7; Cl 23,6

1,5-Гексаметил-2,3,4-тридихлорфенил-2,3,4-триэтилпентасилоксан. Получен аналогично из 200 *г* (0,72 *мол*) дихлорфенилэтилдихлорсилана и 63,5 *г* (0,59 *мол*) триметилхлорсилана; выход 83%; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20}1,1831

Найдено %: C 44,3; 44,5; H 5,27; 5,23; Si 16,95;17,03; Cl 25,9; 25,7
$C_{30}H_{42}O_4Si_5Cl_6$. Вычислено %: C 43,97; H 5,13; Si 17,1 Cl 25,98

1,6-Гексаметил,2,3,4,5-тетрадихлорфенил-2,3,4,5,-тетраэтилгексасилоксан. Получен аналогично из 120 *г* (0,44 *мол*) дихлорфенилэтилдихлорсилана и 31 *г* (0,28 *мол*) триметилхлорсилана; выход 75%; n_D^{20} 1,5350; d_4^{20}1,2620.

Найдено %: C 43,84; 44,14; H 4,62; 4,36; Si 15,4; 15,7; Cl 26,87; 26,62
$C_{38}H_{50}O_5Si_6Cl_8$. Вычислено %: C 43,94; H 4,81; Si 16,19; Cl 27,33

1,3-Гексаметил-2-трихлорфенил-2-этилтрисилоксан. Получен аналогично из 50 *г* (0,16 *мол*) трихлорфенилэтилдихлорсилана и 42,2 *г* (0,39 *мол*) триметилхлорсилана; выход 82%; n_D^{20} 1,5150; d_4^{20} 1,2012

Найдено %: C 40,51; 40,71; H 5,66; 5,74; Si 19,6; 19,6; Cl 25,9; 26,2
$C_{14}H_{25}O_2Si_3Cl_3$. Вычислено %: C 40,44; H 6,0; Si 20,2; Cl 25,6

1,4-Гексаметил-2,3-ди-трихлорфенил-2,3-диэтилтетрасилоксан. Получен аналогично из 50 *г* (0,16 *мол*) трихлорфенилэтилдихлорсилана и 21 *г* (0,19 *мол*) триметилхлорсилана; выход 73%; n_D^{20} 1,5280; d_4^{20}1,2507

Найдено %: C 40,54; 40,65; H 3,98; 4,07; Si 16,12; 16,38; Cl 31;42; 31,56
$C_{22}H_{32}O_3Si_4Cl_6$. Вычислено %: C 40,5; H 4,53; Si 16,7; Cl 31,8

1,5 - Гексаметил - 2,3,4-три -трихлорфенил-2,3,4-триэтилпентасилоксан. Получен аналогично из 70 *г* (0,22 *мол*) трихлорфенилэтилдихлорсилана и 20 *г* (0,18 *мол*) триметилхлорсилана; выход — 70%; n_D^{20} 1,5316; d_4^{20}1,3397.

Найдено %: C 40,58; 40,42; H 4,42; 4,13
Si 14,73; 14,93; Cl 34,64; 35,43
$C_{30}H_{39}O_4Si_5Cl_9$. Вычислено %: C 39,0; H 4,23; Si 15,1; Cl 34,6

1,6-Гексаметил-2,3,4,5-тетратрихлорфенил-2,3,4,5-тетраэтилгексасилоксан. Получен аналогично из 110 *г* (0,36 *мол*) трихлорфенилэтилдихлорсилана и 23,1 *г* (0,21 *мол*) триметилхлорсилапа; выход 71%; n_D^{20} 1,5470; d_4^{20}1,3435

Найдено %: C 39,3; 39,8; H 4,2; 4,3;
Si 13,8; 13,65; Cl 36,8; 37,0
$C_{38}H_{46}O_5Si_6Cl_{12}$. Вычислено %: C 38,8; H 3,9; Si 14,3; Cl 36,2

1,3-Гексаметил-2-фенил-2-этилтрисилоксан. Получен аналогично гидролизом из 100 *г* (0,32 *мол*) фенилэтилдиэтоксисилана и 83 *г* (0,76 *мол*) триметилхлорсилана; выход 70%; n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 1,0234.

Найдено %: C 53,06; 53,30; H 8,63; 8,75; Si 25,90; 26,12
$C_{14}H_{28}O_2Si_3$. Вычислено %: C 53,84; H 8,97; Si 26,92

Вязкость полученных кремнеорганических жидкостей определялась капиллярным вискозиметром Оствальда. Диэлектрическая проницаемость определялась как отношение емкости конденсатора, образованного электродами, заполненного веществом, к емкости воздушного конденсатора [9].

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые жидкие (1 — *n*)-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксаны, содержащие 1,2,3 атома хлора в фенильном радикале и от 3 до 6 атомов кремния в молекуле.

2. Изучены физико-химические свойства и установлено, что диэлектрическая проницаемость у полученных соединений увеличивается с ростом количества атомов хлора в фенильном радикале и с увеличением числа атомов кремния в молекуле.

3. Исследование вязкости в температурном интервале от 0 до 120° показало, что энергия активации вязкого течения у всех (1 — *n*)-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов значительно выше, чем у (1 — *n*)-гексаметилполидиметилсилоксанов. Энергия активации вязкого течения резко увеличивается с увеличением количества атомов хлора в фенильном радикале и заметно растет с увеличением числа атомов кремния в молекуле.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
19. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Романов и С. А. Голубцов, ЖХП 4, 217 (1954).
2. С. С. Currie, Ind. Eng. Chem. 46, № 11, 2331 (1954).
3. H. Reuther, Chem. Techn. 5, № 5, 268 (1953).
4. К. А. Андрианов, Кремнеорганические полимерные соединения, ГЭИ, 1946.
5. К. А. Андрианов и О. И. Грибанова, Кремнеорганические полимерные продукты для промышленности, ЦБТИ МЭП, Госэнергоиздат, М. 1946.
6. К. А. Андрианов, В. А. Одинец, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 457.
7. E. L. Wurrick, M. I. Hunter, A. J. Barres, Ind. Eng. Chem. 44, 2196 (1952).
8. M. I. Hunter, E. L. Warrick, J. I. Hyde, C. C. Currie, J. Am. Chem. Soc. 68, 2284 (1946).
9. Г. И. Сканави и А. Н. Губкин, ЖЭТФ 27, 743 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА и Л. А. НАХАПЕТЯН

СИНТЕЗ 2-ЦИКЛОБУТИЛБУТАНА И 3-ЦИКЛОБУТИЛПЕНТАНА

Ранее [1] мы показали, что при дегидратации диметилциклобутилкарбинола нагреванием с несколькими каплями концентрированной серной кислоты с хорошим выходом получаются оба возможных циклобутановых углеводорода с двойной связью в боковой цепи. Образования углеводородов с пятичленным циклом при этом не наблюдалось.

В настоящей работе этот способ дегидратации был применен к двум другим третичным спиртам — метилэтилциклобутилкарбинолу и диэтилциклобутилкарбинолу. Оказалось, что при этом, как и в случае диметилциклобутилкарбинола, с выходом свыше 80% получаются соответствующие циклобутилолефины. В отличие от предыдущей работы [1] индивидуальные олефины нами не выделялись, вследствие близости их точек кипения, а полученная дегидратацией карбинола смесь разгонялась на ректификационной колонке на фракции, лишь обогащенные тем или иным олефином. Гидрирование порознь этих фракций, отличавшихся по температуре кипения, показателю преломления и удельному весу, приводило к одному и тому же предельному углеводороду. Таким путем были впервые синтезированы два гомолога циклобутана: из метилэтилциклобутилкарбинола — 2-циклобутилбутан и из диэтилциклобутилкарбинола — 3-циклобутилпентан.

```
                                    ⎧  ╱CH₂╲        ╱CH₃      ⎫
                                    ⎪ CH₂    C = C            ⎪
                                    ⎪  ╲CH₂╱        ╲C₂H₅     ⎪
  ╱CH₂╲        CH₃                  ⎪  ╱CH₂╲        ╱╱CH₂     ⎪ +H₂    ╱CH₂╲        ╱CH₃
 CH₂    CH — C — OH  —H₂O→          ⎨ CH₂    CH — C           ⎬ ——→   CH₂    CH—CH
  ╲CH₂╱        ╲C₂H₅                ⎪  ╲CH₂╱        ╲C₂H₅     ⎪        ╲CH₂╱        ╲C₂H₅
                                    ⎪  ╱CH₂╲        ╱CH₃      ⎪
                                    ⎪ CH₂    CH — C           ⎪
                                    ⎩  ╲CH₂╱        ╲╲CH — CH₃⎭

                                    ⎧  ╱CH₂╲        ╱C₂H₅         ⎫
                                    ⎪ CH₂    C = C                ⎪
  ╱CH₂╲        ╱C₂H₅                ⎪  ╲CH₂╱        ╲C₂H₅         ⎪ +H₂    ╱CH₂╲        ╱C₂H₅
 CH₂    CH — C — OH  —HO₂→          ⎨  ╱CH₂╲        ╱╱CH — CH₃    ⎬ ——→   CH₂    CH—CH
  ╲CH₂╱        ╲C₂H₅                ⎪ CH₂    CH — C               ⎪        ╲CH₂╱        ╲C₂H₅
                                    ⎩  ╲CH₂╱        ╲C₂H₅         ⎭
```

Следует отметить, что хотя эти углеводороды синтезированы впервые нами, они ошибочно упоминаются в ряде справочников. Так, у Оболенцева [2], Досса [3] и Эглоффа [4] в качестве 3-циклобутилпентана приводится вещество, полученное Кижнером [5] гидрированием продукта дегидратации диэтилциклобутилкарбинола, хотя, как нашел позднее сам автор [6], вещество это оказалось на самом деле смесью гомологов циклопентана. Что касается 2-циклобутилбутана, то его структурная формула

ошибочно приведена в справочнике Оболенцева для изобутилциклобутана, синтезированного Казанским и Гольмовым [7].

Описываемые в настоящей статье 2-циклобутилбутан и 3-циклобутилпентан могут быть сопоставлены по своим свойствам с описанным ранее изопропилциклобутаном [1]. Сравнение инкрементов молекулярных рефракций (табл. 1) этих трех гомологов циклобутана с разветвленными боковыми цепями показывает, что с усложнением боковой цепи величина инкремента молекулярной рефракции для них постепенно понижается.

Таблица 1

№ по пор.	Углеводород	Инкремент MR_D
1	$CH_2<(CH_2)(CH_2)>CH-CH(CH_3)_2$	0,48
2	$CH_2<(CH_2)(CH_2)>CH-CH(CH_3)(C_2H_5)$	0,39
3	$CH_2<(CH_2)(CH_2)>CH-CH(C_2H_5)_2$	0,21

Таблица 2

№ по пор.	Карбинол	Инкремент MR_D
1	$CH_2<(CH_2)(CH_2)>CH-C(OH)(CH_3)_2$	0,19
2	$CH_2<(CH_2)(CH_2)>CH-C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$	0,04
3	$CH_2<(CH_2)(CH_2)>CH-C(OH)(C_2H_5)_2$	0,01

Та же закономерность вытекает из сравнения инкрементов молекулярных рефракций синтезированных нами циклобутилкарбинолов (табл. 2).

Следует отметить, что величина инкремента молекулярной рефракции даже для диметилциклобутилкарбинола значительно отличается от средней величины инкремента (0,47), принятой для производных циклобутана. По-видимому, это понижение вызвано влиянием группировки $R(R_1)>C(OH)-$, связанной с кольцом. Аналогичное явление наблюдалось Брюяном [8] у третичных спиртов ряда циклопропана. В этом случае средняя величина инкремента молекулярной рефракции была 0,20 вместо 0,70, принятой для соединений ряда циклопропана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Циклобутилбутан

1. Метилциклобутилкетон. Смесь 64 *г* циклобутанкарбоновой кислоты с двукратным по объему количеством ледяной уксусной кислоты пропускалась при 410° со скоростью 16 *мл* в час над 50 *г* свежевосстановленной закиси марганца. Получено 42,8 *г* кетона (63,2% от теорет., считая на взятую в реакцию циклобутанкарбоновую кислоту); т. кип. 134—136° (752 *мм*); n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 0,9013.

2. Метилэтилциклобутилкарбинол. 42 *г* (0,43 *мол*) метилциклобутилкетона в равном объеме сухого эфира приливались в токе азота при охлаждении и размешивании к гриньярову реактиву, полученному из 109 *г* (1 *мол*) бромистого этила и 25 *г* (1 *г*-атом) Mg в 100 *мл* сухого эфира. Продукт реакции обрабатывался аналогично описанному ранее диметилциклобутилкарбинолу [1]. После отгонки эфира остаток разгонялся из колбы Фаворского. Фракция с т. кип. 164—165° (746 *мм*) — метилэтилциклобутилкарбинол; выход 44,7 *г* (83% от теорет., считая на взятый в реакцию

метилциклобутилкетон); n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,8976; найдено MR 38,51; вычислено для $C_8H_{16}O$ 38,47; инкремент MR 0,04.

3. **2-Циклобутилбутан.** 44,1 *г* метилэтилциклобутилкарбинола нагревались с 2 каплями концентрированной серной кислоты в колбе, соединенной с ректификационной колонкой со стеклянной насадкой. По мере дегидратации карбинола углеводород отгонялся и собирался вместе с водой в приемнике. Углеводородный слой промывался водой, 10%-ным раствором $NaHCO_3$, снова водой, сушился над плавленым $CaCl_2$ и кипятился с металлическим натрием. Получено 32,4 *г* углеводорода (80,4% от теорет., считая на взятый для дегидратации метилэтилциклобутилкарбинол); т. кип. 110—132° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4479; d_4^{20}0,7956; найдено MR 37,04; вычислено для $C_3H_{14}F$ 36,48; инкремент MR 0,56. 32,2 *г* продукта дегидратации разгонялись на колонке с медной насадкой эффективностью в 35 теоретических тарелок. Результаты разгонки приводятся в табл. 3.

Таблица 3

№ фракции	Т. кип. в °С (760 *мм*)	Количество в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}
I	112,5—126,0	3,4	1,4371	0,7845
II	126,0—129,1	3,1	1,4453	0,7926
III	129,1—132,1	13,2	1,4504	0,7971
IV	132,1—132,3	5,2	1,4510	0,7988
Всего		29,9		

Фракции гидрировались порознь при комнатной температуре над платинированным углем (0,3 *г*) в утке обычного типа. Во всех случаях растворителем служил перегнанный этиловый спирт (25 — 30 *мл*). После гидрирования углеводород отгонялся с водяным паром, отделялся от воды, очищался хроматографированием на колонке с силикагелем (40—45 *г*) и перегонялся. Результаты опытов сведены в табл. 4.

Таблица 4

№ фракции	Количество в *г*		Т. кип. в °С (760 *мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}
	взято	получено			
I*	3,1	1,7	123,0	1,4205	0,7610
II	7,4	6,1	123,0	1,4207	0,7612
III	12,1	10,2	123,0	1,4207	0,7611
IV	4,7	3,7	123,0	1,4206	0,7612

* Для хроматографирования было взято 26,5 *г* силикагеля.

21 *г* смеси четырех прогидрированных фракций перегонялись на колонке с медной насадкой эффективностью в 33 теоретических тарелки.

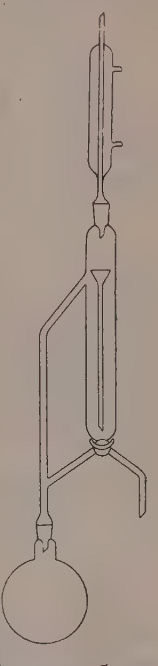
2-Циклобутилбутан — т. кип. 123,0° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4207; d_4^{20} 0,7612; найдено MR 37,33; вычислено для C_8H_{16} 36,94; инкремент MR 0,39

Найдено %: С 85,68; 85,60; Н 14,38; 14,47
C_8H_{16}. Вычислено %: С 85,62; Н 14,38

3-Циклобутилпентан

1. **Этиловый эфир циклобутанкарбоновой кислоты.** 100 *г* (1 *мол*) циклобутанкарбоновой кислоты, 250 *мл* этилового спирта, 150 *мл* бензола

и 5 *мл* концентрированной серной кислоты кипятились в приборе, изображенном на фиг. 1; при этом вода отгонялась в составе тройной азеотропной смеси с этиловым спиртом и бензолом, которая расслаивалась в сепараторе на два слоя. Нижний — водно-спиртовый слой по мере его накопления сливался; верхний — спирто-бензольный — возвращался в колбу. По окончании реакции бензол отгонялся в составе двойной азеотропной смеси со спиртом. Остаток охлаждался, выливался в воду, нейтрализовался Na_2CO_3, промывался водой, сушился над $MgSO_4$ и перегонялся из колбы Фаворского. Получено 124 *г* (97% от теорет., считая на взятую кислоту) этилового эфира циклобутанкарбоновой кислоты, т. кип. 147,5 — 149° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4263; d_4^{20} 0,9549; найдено *MR* 34,39; вычислено для $C_7H_{12}O_2$ *MR* 33,86; инкремент *MR* 0,53.



2. **Диэтилциклобутилкарбинол.** 64 *г* (0,5 *мол*) этилового эфира циклобутанкарбоновой кислоты в равном объеме сухого эфира приливались в токе азота при размешивании к гриньярову реактиву, полученному из 163,5 *г* (1,5 *мол*) бромистого этила и 36,5 *г* (1,48 *г*-атома) Mg в 250 *мл* сухого эфира (температура реакционной смеси при этом поднималась до 63°). Реакционная смесь выдерживалась при 40° в течение 5 *ч* и оставлялась на ночь, после чего продукт реакции обрабатывался так же, как и в синтезе диметилциклобутилкарбинола [1]. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме из колбы Фаворского. Фракции с т. кип. 85—85,6° (22 *мм*) и 187—188° (756 *мм*) — диэтилциклобутилкарбинол. Выход 66,4 *г* (92,6% от теорет., считая на взятый в реакцию этиловый эфир циклобутанкарбоновой кислоты); n_D^{20} 1,4567; d_4^{20} 0,9001; найдено *MR* 42,98; вычислено для $C_9H_{18}O$ *MR* 43,08.

3. **3-Циклобутилпентан.** Дегидратация диэтилциклобутилкарбинола и дальнейшая обработка продукта дегидратации производились так же, как и в случае метилэтилциклобутилкарбинола. Получено (после кипячения с металлическим натрием) 44,8 *г* углеводорода (88% от теорет., считая на взятый для дегидратации диэтилциклобутилкарбинол — 58,4 *г*); т. кип. 146—155° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4544; d_4^{20} 0,8075; найдено *MR* 41,66; вычислено для $C_9H_{16}F$ *MR* 41,09; инкремент *MR* 0,57. 44,6 *г* продукта дегидратации разгонялись на колонке с медной насадкой эффективностью в 60 теоретических тарелок. Результаты разгонки приводятся в табл. 5.

Таблица 5

№ фракции	Т. кип. в °С (760 *мм*)	Количество в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}
I	146,0—153,0	4,8	1,4502	
II	153,0—153,8	12,2	1,4532	0,8080
III	153,8—154,2	11,8	1,4552	0,8097
IV	154,2—155,4	12,9	1,4582	0,8109

Гидрирование фракций, выделение и очистка продуктов гидрирования производились так же, как и при синтезе 2-циклобутилбутана. Результаты опытов сведены в табл. 6.

33 *г* смеси всех четырех прогидрированных фракций перегонялись на колонке с медной насадкой эффективностью в 40 теоретических тарелок.

Таблица 6

№ фракции	Количество в *г*		Т. кип. в °C (760 *мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}
	взято	получено			
I	4,5	2,3	148,7	1,4306	0,7813
II	11,9	10,2	148,7	1,4308	0,7814
III	11,5	10,2	148,7	1,4308	0,7815
IV	12,5	11,1	148,7	1,4308	0,7813

3-Циклобутилпентан, т. кип. 148,7° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4308; d_4^{20} 0,7815; найдено *MR* 41,77; вычислено для C_9H_{18} *MR* 41,56; инкремент *MR* 0,21

Найдено %: C 85,73; 85,69; H 14,33; 14,43
C_9H_{18}. Вычислено %: C 85,62; H 14,38

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что дегидратация метилэтил- и диэтилциклобутилкарбинола нагреванием с несколькими каплями концентрированной серной кислоты происходит с сохранением четырехчленного кольца.

2. Впервые получены два циклобутановых углеводорода: 2-циклобутилбутан и 3-циклобутилпентан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. А. Нахапетян, ДАН **101**, 683 (1955).
2. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.—Л., 1953, стр. 106.
3. M. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, N. Y., 1943.
4. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, N. Y., 1940.
5. Н. М. Кижнер, ЖРХО **37**, 517 (1905).
6. Н. М. Кижнер, ЖРХО **43**, 1149 (1911).
7. Б. А. Казанский и В. П. Гольмов, ДАН **34**, 196 (1942).
8. P. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belg. **36**, 153 (1927).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 6

Н. И. ШУЙКИН и Н. А. ПОЗДНЯК

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА АЛКЕНАМИ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

СООБЩЕНИЕ 1. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ПРОПЕНОМ

В наших предыдущих работах совместно с Кучкаревым [1, 2] было показано, что хлористый цинк, нанесенный на окись алюминия, является активным катализатором для реакций алкилирования бензола кислородсодержащими соединениями (спиртами и эфирами) в паровой фазе. В дальнейшем этот катализатор был применен нами для реакций алкилирования бензола алкенами. Мы изучали реакцию алкилирования бензола пропеном, которая проводилась в контакте с хлористым цинком, нанесенным на окись алюминия или окись кремния, при атмосферном и повышенных давлениях от 2 до 20 *атм*.

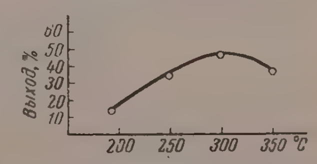
При этом нами найдено, что при 300° и атмосферном давлении (объемная скорость 0,15 $ч^{-1}$ и молярное отношение бензол : пропен = 2 : 1) выход широкой изопропилбензольной фракции с т. кип. 150—160° *достигает 52,5% при расчете на введенный в реакцию пропен. При 200° и 5 *атм* давления (объемная скорость 0,45$ч^{-1}$, молярные соотношения бензол : пропен в пределах от 4 : 1 до 6 : 1) выход изопропилбензола (т. кип. 152—153°) составлял 50,0% при расчете на введенный в реакцию пропен и 75,5% на пропен, вступивший в реакцию. Алкилат при этом содержал 13% изопропил-бензола и 6,7% диизопропилбензолов:

$$C_6H_6 + CH_3CH = CH_2 \xrightarrow[200^\circ]{ZnCl_2-Al_2O_3} C_6H_5-CH(CH_3)_2$$

$$C_6H_6 + 2CH_3CH = CH_2 \rightarrow o\text{-},\ m\text{- и } p\text{-}C_6H_4(C_3H_7)_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкилирование бензола пропеном при атмосферном давлении. При атмосферном давлении алкилирование бензола пропеном проводилось в обычной аппаратуре проточного типа. Найдено, что оптимальной температурой для этой реакции является 300° (фиг. 1). Повышение объемной скорости пропускания бензола сверх 0,2 $ч^{-1}$ (табл. 1) и увеличение избытка бен-



Фиг. 1. Влияние температуры на выход изопропилбензольной фракции в % на исходный пропен (молярное отношение бензол : пропен- 2 : 1, объемная скорость 0,15 $ч^{-1}$)

* Фракция с т. кип. 150—160° содержала 75% изопропилбензола.

зола до молярного соотношения бензол : пропен = 4 : 1 приводит к заметному снижению выхода изопропилбензольной фракции (табл. 2, опыты № 2 и 3; 4 и 5).

В опытах алкилирования бензола пропеном было исследовано 9 образцов катализатора с различным содержанием хлористого цинка. Полученные результаты представлены в табл. 2.

В этой серии опыты проводились при 300° с объемной скоростью 0,15 *ч*$^{-1}$. В каждый опыт бралось 26 *г* бензола.

Из данных табл. 2 видно, что уменьшение содержания хлористого цинка в катализаторе ниже 15% приводит к резкому понижению активности катализатора. Хлористый цинк, нанесенный на окись кремния, оказался менее активным катализатором. Окись алюминия, предварительно обработанная хлористым водородом, не проявила активности в проведении реакции алкилирования бензола пропеном.

Таким образом, для алкилирования бензола пропеном были найдены условия (температура 300°, объемная скорость 0,15—0,2 *ч*$^{-1}$, молярное отношение бензол : пропен = 2 : 1), при соблюдении которых выход изопропилбензольной фракции с т. кип. 150—160° составлял 52,5%, считая на пропущенный пропен. Катализатор при этом содержал 30% изопропилбензольной фракции.

Таблица 1

Влияние объемной скорости на выход изопропилбензольной фракции с т. кип. 150—160°

(температура 300°, молярное отношение бензол : пропен = 2 : 1)

Объемная скорость в *ч*$^{-1}$	Выход изопропилбензольной фракции в % на взятый пропен
0,1	49,3
0,15	50,1
0,2	49,5
0,3	41,4

Таблица 2

Алкилирование бензола пропеном в контакте с различными катализаторами

(молярное отношение бензол : пропен = 2 : 1; в опытах 3 и 5 это отношение составляло 4 : 1)

№ опыта	Катализатор	Выход изопропилбензольной фракции с т. кип. 150—160°		Выход фр. с т. кип. выше 160° в *г*
		в % на катализат.	в % от теорет. на пропен	
1	40% $ZnCl_2$ на Al_2O_3	28,6	50,0	1,5
2	30% То же	30,0	52,5	2,5
3	30% „	14,5	45,0	1,5
4	20% „	27,0	45,0	1,0
5	20% „	16,1	50,0	1,0
6	15% „	30,6	47,5	1,5
7	10% „	10,0	15,0	1,3
8	8% „	4,6	6,5	1,0
9	30% $ZnCl_2$ на SiO_2	16,1	25,0	1,5
10	20% $ZnCl_2$ на SiO_2	23,0	30,0	1,5
11	$Al_2O_3 + HCl$	—	—	1,5

При найденных оптимальных условиях нами проводились опыты алкилирования бензола пропеном, разбавленным азотом. Результаты типичного опыта приводятся ниже. 39 *г* (0,5 *г-мол*) бензола пропускались над катализатором, состоящим из 30% хлористого цинка и 70% окиси алюминия в течение 2 *ч* с одновременной подачей пропена, разбавленного азотом, со скоростью 70 *мл/мин* (содержание пропена в смеси 57%). В результате получено 39 *г* жидкого катализата и 6,5 *л* газа с содержанием 23% непредельных углеводородов. При перегонке катализата на колонке эффективностью

в 20 теоретических тарелок были получены фракции, свойства которых приведены в табл. 3.

Выход изопропилбензола с т. кип. 152—153° с n_D^{20} 1,4930 и d_4^{20} 0,8625 составляет 33,2% от теорет. при расчете на пропущенный пропен и 46,7% на прореагировавший пропен. При этом катализат содержал 22,2% изопропилбензола и 6,6 % диалкилбензолов.

Таблица 3

Результаты разгонки катализата

№ фракции	Т. кип. в °С	Количество катализата в %	n_D^{20}
I	До 80	0,8	1,4550
II	80—85	66,5	1,5000
III	85—152	3,9	1,4930
IV	152—153	21,4	1,4930
V	153—155	0,8	1,4928
VI	Выше 155	6,6	1,5010

Алкилирование бензола пропеном в условиях повышенного давления. Опыты проводились на установке проточного типа [3]. Смесь пропена с азотом подавалась из баллона через реометр в реактор. Исследование влияния состава газовой смеси на выход изопропилбензолов проводилось при 200°, 20 *атм* и молярном соотношении бензол : пропен = 7 : 1 (табл. 4).

Из данных табл. 4 видно, что увеличение содержания пропена в газовой смеси с 16 до 23% не оказывает существенного влияния на выход изопропилбензольной фракции. С целью выяснения влияния температуры на выход изопропилбензольной фракции опыты проводились при давлении 20 *атм*, молярном соотношении бензол : пропен = 5 : 1 в контакте с катализатором, содержащим 30% хлористого цинка. Алкилирование бензола производилось смесью пропена и азота, содержащей 15% пропена (табл. 5).

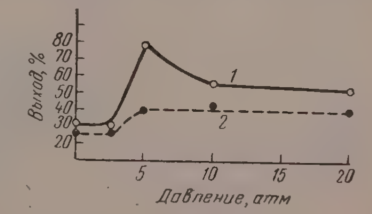
Таблица 4

Влияние состава газовой смеси на выход изопропилбензольной фракции

Содержание пропена в смеси в объемн. %	Выход изопропилбензольной фракции с т. кип. 150—160° в %	
	на взятый пропен	на прореагировавший пропен
16	40	66
18	38	61
20	41	65
23	41	64

При выяснении роли давления на выход изопропилбензольной фракции показано, что при давлениях в пределах от 5 до 20 *атм* выход изопропилбензольной фракции в расчете на пропущенный пропен остается постоянным, выход же на прореагировавший бензол с понижением давления повышается и при давлении 5 *атм* достигает максимума в 78% (фиг. 2).

Опыты алкилирования при различных молярных соотношениях бензола и пропена проводились при 200°, объемной скорости 0,45 $ч^{-1}$ и давле-



Фиг. 2. Влияние давления на выход изопропилбензольной фракции с т. кип. 150—160° (температура 200°, объемная скорость 0,45 $ч^{-1}$, молекулярное соотношение бензол-пропен 8 : 1): *1* — выход изопропилбензольной фракции при расчете на прореагировавший пропен; *2* — выход изопропилбензольной фракции при расчете на пропущенный пропен

ниях 5,10 и 20 *атм* смесью, содержащей 20% пропена (табл. 6). Из данных, приведенных в табл. 6, видно, что с повышением избытка бензола в реакционной массе выход изопропилбензольной фракции при расчете на прореагировавший пропен повышается и при молярном отношении бензол : про-

Таблица 5

Влияние температуры на выход изопропилбензольной фракции

№ опыта	Температура в °C	Состав катализата в %		Выход изопропилбензольной фракции в % от теорет. на прореагировавший пропен
		изопропилбензольной фракции с т. кип. 150—160°	фракции с т. кип. выше 160°	
1	250	22,0	6,0	44,0
2	200	20,4	7,0	75,0
3	180	16,5	5,4	50,0

Таблица 6

Влияние молярного соотношения бензол: пропен на выход алкилбензолов

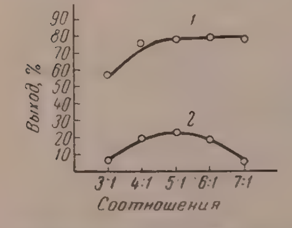
(температура 200°, объемная скорость 0,45 $ч^{-1}$, смесь содержала 20% пропена)

Давление в *атм*	Молярное отношение бензол : пропен	Содержание в катализате в %		Выход в %	
		изопропилбензольной фракции с т. кип. 150—160°	фракции с т. кип. выше 160°	на пропущенный пропен	на прореагировавший пропен
5	7 : 1	6,0	2,0	55,1	78,0
5	6 : 1	18,0	8,0	43,2	77,1
5	5 : 1	21,1	10,3	50,5	76,0
5	4 : 1	20,0	13,0	55,0	75,2
5	3 : 1	7,0	3,5	51,0	60,1
10	7 : 1	7,0	4,0	40,5	56,0
10	6 : 1	8,0	8,8	50,1	60,2
10	5 : 1	8,1	9,2	30,2	43,1
20	10 : 1	6,5	1,5	55,0	92,1
20	7 : 1	7,3	4,4	40,1	66,0
20	5 : 1	8,5	9,5	30,3	33,0

пен = 10 : 1 достигает 92%, однако в этом случае катализат содержит всего 6,5% изопропилбензольной фракции.

Зависимость молярного соотношения бензол : пропен на выход изопропилбензольной фракции иллюстрируется кривыми *1* и *2* на фиг. 3.

Из данных фиг. 3 видно, что наиболее целесообразно проводить эту реакцию при молярных соотношениях бензол : пропен, изменяющихся в



Фиг. 3. Влияние молекулярных соотношений бензол : : пропен на выход изопропилбензольной фракции с т. кип. 150—160° (давление 5 *атм*): *1* — выход изопропилбензольной фракции при расчете на прореагировавший пропен; *2* — содержание изопропилбензольной фракции в катализате в процентах

пределах от 4 : 1 до 6 : 1. Результаты типичного опыта алкилирования бензола при найденных оптимальных условиях приводятся ниже. В реакцию взято 312 *г* (4 *г-мол*) бензола и пропущено 15 *л* пропена. При этом было получено 320 *г* катализата n_D^{20} 1,4970 и 5 *л* пропена (пересчитано на

100%). Катализат, подсушенный хлористым кальцием, перегнан над металлическим натрием при 752 *мм* на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок (табл. 7).

Фракции I с т. кип. 79—80° представляла собой не вошедший в реакцию бензол. Из фракций, выкипавших в пределах 80—147°, при повторной разгонке в тех же условиях выделены: фракция с т. кип. 80—95°; n_D^{20} 1,4680, которая состояла на 73% из ароматических углеводородов; несульфирующийся остаток имел n_D^{20} 1,4105 и фракция с т. кип. 95—130°, n_D^{20} 1,4350, состояла на 45% из ароматических углеводородов и 55% несульфирующегося остатка с n_D^{20} 1,4105. Фракция с т. кип. 152—153° представляла собой чистый изопропилбензол с n_D^{20} 1,4912 и d_4^{20} 0,8620, выход его составлял 50,0% на пропущенный и 75,5% на прореагировавший пропен. Исследование фракции VIII, кипевшей в пределах 164—207°, при помощи спектров комбинационного рассеяния показало, что она представляет собой смесь диизопропилбензолов с алкильными группами в положениях 1,2, 1,3 и 1,4.

Таблица 7

Результаты разгонки катализата

№ фракции	Т. кип. в °С	Количество катализата в %	n_D^{20}
I	79—80	79,7	1,5000
II	80—110		1,4895
III	110—120	0,7	1,4595
IV	120—147		1,4670
V	147—152		1,4900
VI	152—153	12,9	1,4912
VII	153—164		1,4900
VIII*	164—207	6,7	
IX	Остаток		

* Эта фракция отгонялась из колбы с дефлегматором.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что хлористый цинк, нанесенный на окись алюминия, катализирует реакцию алкилирования бензола пропеном.
2. Найдены условия, при которых выход чистого изопропилбензола составляет 50%, считая на введенный в реакцию пропен, и 75% при расчете на пропен, вступивший в реакцию.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, А. Б. Кучкарев и Н. А. Поздняк, ДАН 92, 785 (1953).
2. Н. И. Шуйкин, А. Б. Кучкарев и Н. А. Поздняк, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 904.
3. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещева и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1067.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

Е. Н. ТИНЯКОВА, Б. А. ДОЛГОПЛОСК и М. Б. РАБИНОВИЧ

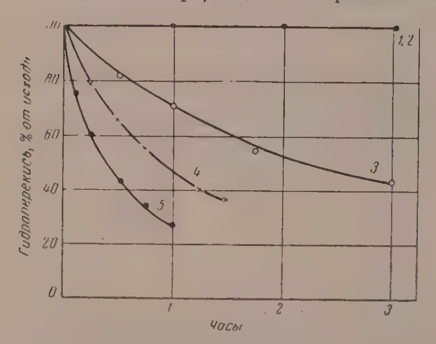
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

СООБЩЕНИЕ 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

Обратимые системы

Окислительно-восстановительные системы, являющиеся эффективным источником свободных радикалов в процессах эмульсионной полимеризации, в определенных условиях могут быть использованы также и для инициирования полимеризации в гомогенной углеводородной среде.

Многие исследователи наблюдали значительное увеличение скорости полимеризации олефинов в гомогенной среде при введении в систему помимо перекиси бензоила некоторых соединений, обладающих восстановительными свойствами (сульфиновых кислот, аминов, оксикарбонильных соединений и др.) [1,2]. Керн показал, что системы из нафтената железа, свинца или других металлов, бензоина и перекиси бензоила значительно более эффективны для полимеризации олефинов, чем одна перекись бензоила [1].



Фиг. 1. Кинетика взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола (ГП) с бензоином в присутствии нафтената железа: *1* — гидроперекись + бензоин, 60°; *2* — гидроперекись + нафтенат Fe^{3+}, 60°; *3*, *4*, *5* — гидроперекись + бензоин + нафтенат Fe^{3+}, 40, 50 и 60° соответственно

Автор высказывает предположение, что ускоряющее действие солей металлов обусловлено возникновением цикла обратимых окислительно - восстановительных превращений.

$$Fe^{++} \underset{\text{восстановитель}}{\overset{\text{перекись}}{\underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}}}} Fe^{+++} + \text{радикалы}$$

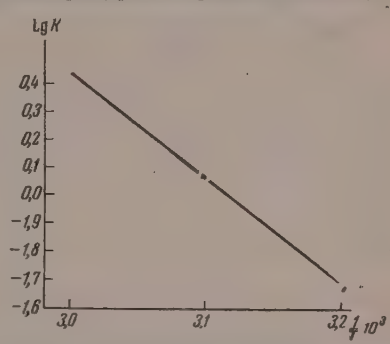
Однако экспериментального подтверждения указанных превращений Керн не приводит. Эффективность действия указанной системы, по-видимому, определяется реакцией 2, так как реакция 1 протекает в углеводородных средах практически моментально. Поэтому можно было ожидать, что замена бензоина соединениями с более высокими восстановительными свойствами, в частности диенолами, должна привести к повышению эффективности системы для инициирования полимеризации. На примере диоксималеиновой кислоты нами была ранее показана возможность применения подобного типа систем для инициирования полимеризации в водных эмульсиях при температуре до —50° [3].

Настоящее сообщение посвящено изучению эффективности и механизма действия обратимых окислительно-восстановительных систем в углеводо-

родных средах при применении в качестве восстановителей диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты и бензоина, а также инициирования полимеризации стирола под влиянием гидроперекиси изопропилбензола и солей металлов переменной валентности.

а) Кинетика взаимодействия перекисей с восстановителями. На фиг. 1 приведены экспериментальные результаты по изучению кинетики расходования гидроперекиси изопропилбензола при взаимодействии ее с бензоином в растворе этилбензола при разных температурах в присутствии нафтената окисного железа. Концентрация гидроперекиси и восстановителя составляла 0,02 *г-мол/л*, концентрация нафтената железа—0,002 *г-мол/л*.

Из приведенных данных следует, что в области температур до 60° гидроперекись изопропилбензола не взаимодействует с бензоином или с нафтенатом окисного железа (кривые *1* и *2*). Ускоряющее влияние окисных солей железа на распад гидроперекиси изопропилбензола проявляется заметно, лишь начиная с температуры 100°. Реакция между гидроперекисью изопропилбензола и бензоином при температуре 20—60° протекает только в присутствии нафтената железа и удовлетворительно описывается уравнением второго порядка (табл. 1).



Фиг. 2. Зависимость константы скорости реакции взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с бензоином в присутствии нафтената железа от температуры

Суммарная энергия активации этой реакции составляет 18 *ккал/мол* (фиг. 2).

В связи с более высокими восстановительными свойствами эфира диоксималеиновой кислоты, разложение перекиси в его присутствии протекает

Таблица 1

Кинетика взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с бензоином в присутствии нафтената железа в растворе этилбензола

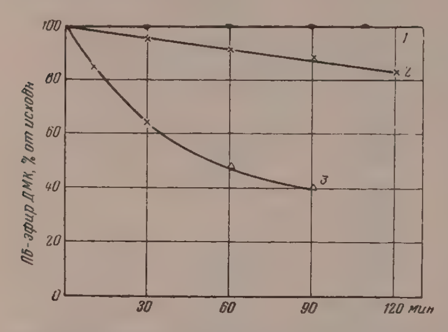
40°			50°			60°		
время в *мин*	доля непрореагировавшей гидроперекиси в %	K_2	время в *мин*	доля непрореагировавшей перекиси в %	K_2	время в *мин*	доля непрореагировавшей перекиси в %	K_2
30	81,5	0,401	14	78,8	0,984	15	60,0	2,28
60	70,5	0,393	29	65,5	0,933	30	42,1	2,37
90	60,8	0,395	44	55,5	0,960	45	34,3	2,21
120	53,4	0,410	60	47,8	0,932	60	27,2	2,31
180	42,5	0,409	90	35,2	1,043			
	Среднее	0,402		Среднее	0,984		Среднее	2,29

с значительно большей скоростью, чем с бензоином, что иллюстрируется данными, приведенными на фиг. 3.

б) Восстановление нафтената окисного железа бензоином и диэтиловым эфиром диоксималеиновой кислоты. Кинетика восстановления нафтената окисного железа в закисное изучалась в растворе толуола или этилбензола. Суммарное уравнение реакции:

$$2Fe^{3+}(OCOR)_3 + \underset{OH}{\overset{}{-CH}}-\underset{O}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}- \rightarrow 2Fe^{2+}(OCOR)_2 + -\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}- + 2RCOOH.$$

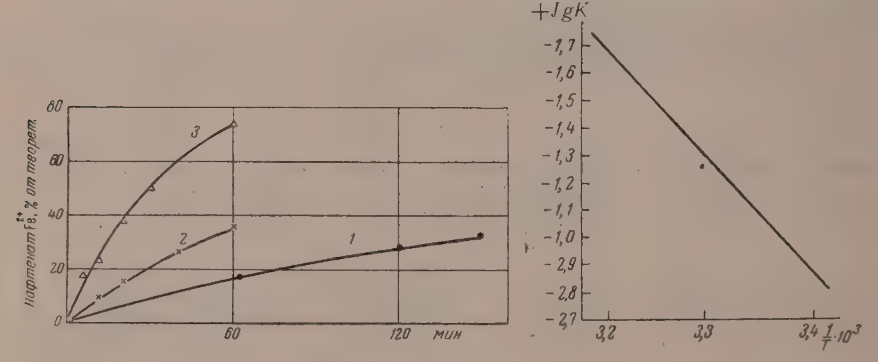
Процесс характеризовался по скорости образования нафтената Fe^{2+}, определяемого титрованием 0,1 N $K_2Cr_2O_7$ после перевода солей железа в водную фазу (встряхиванием с серной кислотой 1 : 1). Экспериментальные результаты приведены на фиг. 4.



Фиг. 3. Кинетика взаимодействия перекиси бензоила (ПБ) с бензоином и диэтиловым эфиром диоксималеиновой кислоты (ДМК) в растворе в присутствии нафтената железа: *1* — ПБ + нафтенат Fe^{3+}, 50°; *2* — ПБ + бензоин + нафтенат Fe^{3+}, 25°; *3* — ПБ + эфир ДМК + нафтенат Fe^{3+}, 20°

Восстановление нафтената Fe^{3+} бензоином протекает с сравнительно небольшой скоростью уже при температуре 20°. Реакция удовлетворительно описывается уравнением второго порядка (табл. 2). Суммарная энергия активации процесса составляет 19,7 *ккал/мол* (фиг. 5).

С значительно большей скоростью протекает восстановление нафтената окисного железа в закисное диэтиловым эфиром диоксималеиновой кислоты (выход нафтената закисного железа при 20° через 10 *мин* составляет 70 % от теорет.). Реакция, очевидно, начинается с образования комплекса, что заметно по появлению фиолетово-синего окрашивания, харак-



Фиг. 4. Кинетика восстановления нафтената Fe^{3+} бензоином в растворе этилбензола *1*—20°; *2*—30°; *3*—40°

Фиг. 5. Зависимость константы скорости реакции восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} бензоином в растворе этилбензола от температуры

терного для комплекса Fe^{3+} с диоксималеиновой кислотой или ее эфиром [4].

в) Механизм действия системы. Результаты изучения кинетики отдельных реакций приводят к заключению, что процесс осуществляется по типу обратимых систем [1, 3], в которых соли железа играют роль переносчиков электронов. Окисление нафтената закисного железа гидроперекисью изопропилбензола и перекисью бензоила протекает, как показали опыты, практически мгновенно, даже при температуре —70°. Общая скорость процесса определяется реакцией восстановления $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, на что указывает также близость значений энергии активации процесса восстановления $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ и суммарной энергии активации процесса взаимодействия

гидроперекиси с бензоином в присутствии нафтената Fe^{3+}. Тем самым показано, что общие закономерности, установленные ранее для систем указанного типа в водных средах [3], применимы и к углеводородным средам.

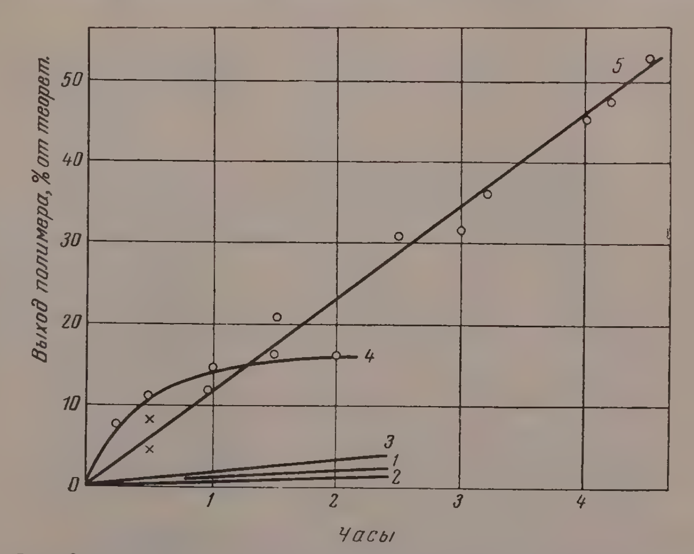
Таблица 2

Кинетика восстановления нафтената окисного железа бензоином в растворе этилбензола

$c_a = c_{бензоина} = 0,0147$ *г-мол/л*; $c_{нафт.\cdot Fe^{3+}} = 0,0441$ *г-мол/л*

20°			30°			40°		
время в *мин*	$c_a - c_x$	K_2	время в *мин*	$c_a - c_x$	K_2	время в *мин*	$c_a - c_x$	K_2
62	0,0122	0,068	11	0,0134	0,185	7	0,0123	0,58
120	0,0106	0,064	20	0,0124	0,195	11	0,0113	0,56
150	0,0098	0,065	40	0,0108	0,185	20	0,0090	0,59
225	0,0081	0,065	60	0,0094	0,180	30	0,0072	0,59
						60		
	Среднее	0,066		Среднее	0,186		Среднее	0,58

г) Применение обратимых систем для инициирования полимеризации стирола. На фиг. 6 приведены экспериментальные данные по кинетике полимеризации стирола при 50° под влиянием обратимой системы с участием диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты. Полученные результаты показывают, что существует прямая связь между кинетикой взаимодействия компонентов и кинетикой полимеризации. Так, процесс полимеризации протекает с очень малой скоростью, если система содержит только гидроперекись изопропилбензола или гидроперекись и нафтенат железа или гидроперекись и эфир диоксималеиновой кис-



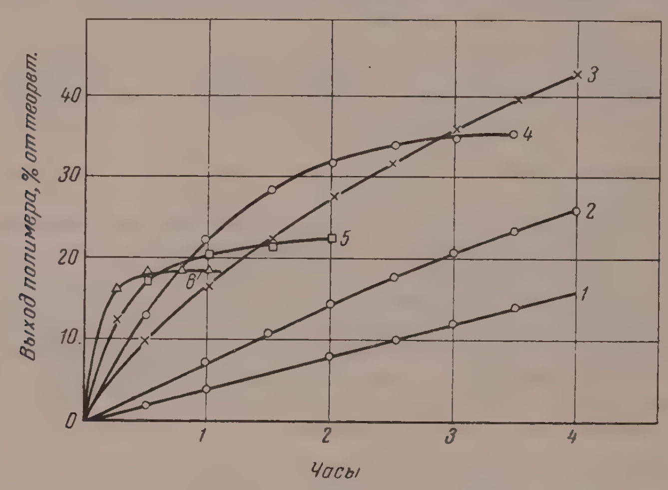
Фиг. 6. Полимеризация стирола в присутствии гидроперекиси изопропилбензола (ГП), диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты (ДМК) и нафтената Fe^{3+} при 50°: *1* — ГП; *2* — ГП + нафтенат Fe^{3+}; *3* — ГП + эфир ДМК (50 мол. % к ГП); *4* — ГП+эфир ДМК (50 мол.% к ГП) + нафтенат Fe^{3+} (10 мол. % к ГП); *5* — ГП + эфир ДМК (100 мол. % к ГП) + нафтенат Fe^{3+} (100 мол. % при непрерывном введении ГП)

лоты (кривые *1*—*3*). При совместном присутствии всех трех компонентов, когда создаются необходимые условия для действия системы, процесс по-

лимеризации протекает с значительной скоростью (кривая 4). При непрерывном введении одного из компонентов по ходу процесса полимеризацию удается проводить с постоянной скоростью — через 4 *ч.* при 50°, выход полистирола составляет 44% (кривая 5).

Распад гидроперекиси под влиянием солей металлов переменной валентности и использование этой реакции для инициирования полимеризации

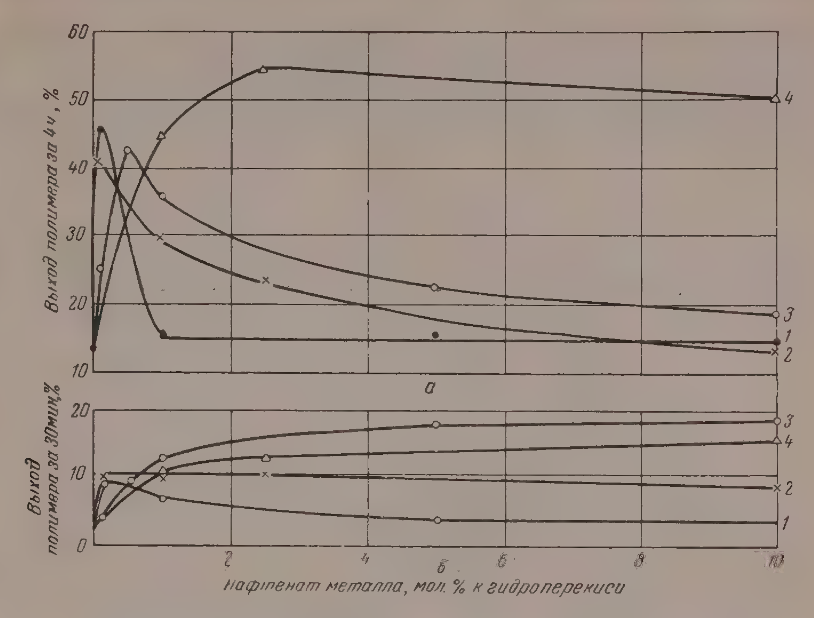
Термический распад гидроперекиси изопропилбензола в инертных растворителях с заметной скоростью протекает лишь при температуре



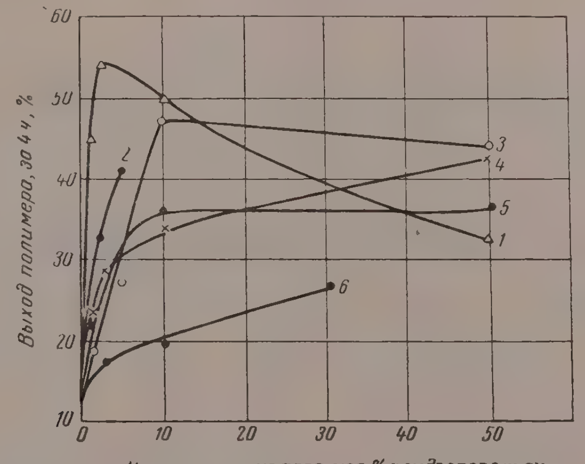
Фиг. 7. Влияние нафтената палладия на кинетику полимеризации стирола при 70°: *1* — без металла; *2—6* с добавкой нафтената Pd (в мол. % к гидроперекиси); *2* — 0,1; *3*—0,5; *4*—1,0; *5*—5,0; *6*—10,0 мол. %

~150°. В среде олефинов распад протекает при более низких температурах [5]. Существенное ускорение распада наблюдается в присутствии солей металлов при температуре 70° и выше. С целью использования реакции этого типа для инициирования полимеризации мы изучили кинетику распада гидроперекиси изопропилбензола в растворе стирола под влиянием различных растворимых в углеводородах солей металлов переменной валентности и кинетику полимеризации при 70°. Концентрация гидроперекиси составляла $6{,}6 \cdot 10^{-2}$ *г-мол/л*, количество нафтенатов металлов варьировалось в широких пределах от $6{,}6 \cdot 10^{-2}$ до $6{,}6 \cdot 10^{-6}$ *г-мол/л* (от 0,01 до 100 *мол.* % по отношению к гидроперекиси). На фиг. 7 приведены кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии гидроперекиси и нафтената палладия. Введение незначительных количеств нафтената палладия приводит к существенному увеличению скорости процесса.

Аналогичные результаты были получены и для других металлов. Фиг. 8 и 9 характеризуют зависимость выхода полистирола (через 30 *мин* и 4 *ч*) от концентрации вводимого нафтената. В случае нафтенатов меди, кобальта и палладия кривая имеет явно выраженный максимум, лежащий в области очень низких концентраций. Наиболее эффективная концентрация этих металлов составляет 0,1—0,5 мол. % к гидроперекиси (фиг. 8). В тех случаях, когда концентрация их превышает оптимальную, в первый момент процесс полимеризации протекает с большей скоростью (фиг. 8, *а*), но затем совсем прекращается (фиг. 8, *б*). Эффективные концентрации наф-



Фиг. 8. Влияние концентрации нафтенатов металлов на выход полимера при полимеризации стирола в присутствии гидроперекиси изопропилбензола при 70°: *1* — нафтенат кобальта; *2* — нафтенат меди; *3* — нафтенат палладия; *4* — нафтенат марганца



Фиг. 9. Влияние концентрации нафтенатов металлов на выход полимера при полимеризации стирола в присутствии гидроперекиси изопропилбензола при 70°: *1* — нафтенат маргаца; *2* — нафтенат свинца; *3* — нафтенат серебра; *4* — нафтенат хрома; *5* — нафтенат никеля; *6* — нафтенат железа

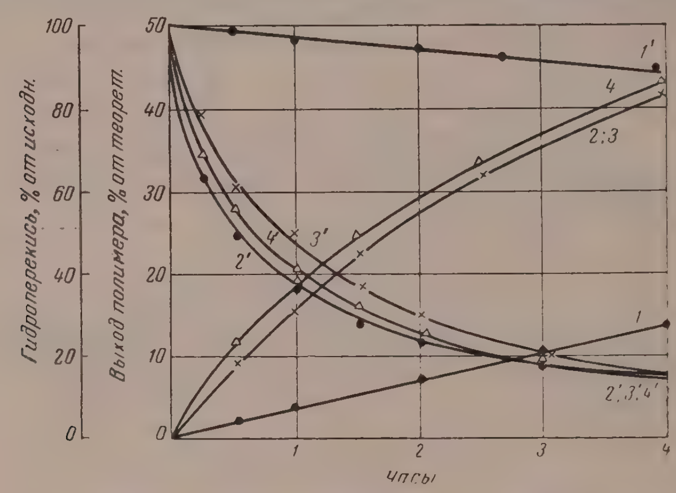
тенатов марганца, серебра и свинца несколько выше и составляют 2,5—10 мол. % по отношению к гидроперекиси. Кривая зависимости выхода полимера от концентрации нафтената марганца и серебра также проходит через максимум (фиг. 9). Наименьшую активность в указанной системе про-

являют нафтенаты железа, никеля и хрома, наиболее эффективная концентрация которых значительно выше, чем в рассмотренных выше случаях и составляет 50—100 мол. % по отношению к гидроперекиси.

На основании полученных данных, по эффективности действия на полимеризацию, нафтенаты изученных металлов могут быть расположены в ряд

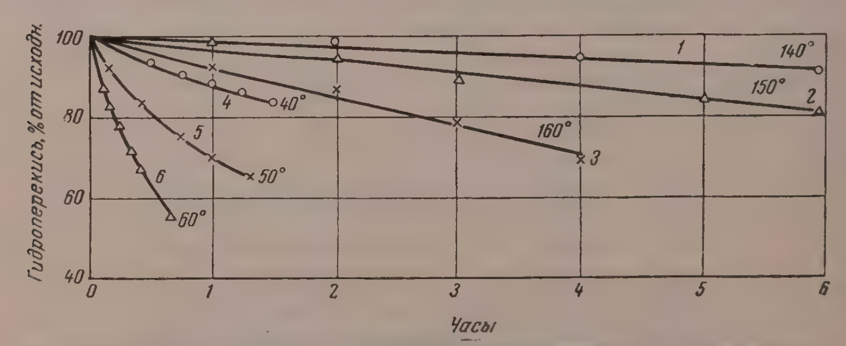
$$Co > Cu > Pd > Mn > Pb > Ag > Cr > Ni > Fe.$$

Ускоряющее действие солей металлов на полимеризацию стирола в гомогенной среде связано с ускорением распада гидроперекиси, что было



Фиг. 10. Кинетика полимеризации стирола (*1*, *2*, *3* и *4*) и кинетика распада гидроперекиси изопропилбензола (*1'*, *2'*, *3'* и *4'*) в присутствии нафтенатов металла при 70°: *1*, *1'*—без металла; *2*, *2'* — 0,1 мол. % нафтената меди; *3*, *3'* — 0,1 мол. % нафтената кобальта; *4*, *4'* — 10 мол. % нафтената марганца

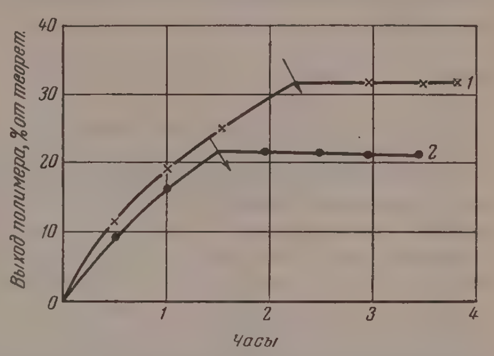
показано на примере нафтенатов меди, марганца и кобальта, взятых в оптимальных для процесса полимеризации концентрациях (фиг. 10). Можно



Фиг. 11. Кинетика распада гидроперекиси изопропилбензола в этилбензоле: *1*, *2*, *3* — без металла; *4*, *5*, *6* — 0,5 мол. % нафтената кобальта

отметить существование вполне определенной связи между кинетикой распада гидроперекиси под влиянием солей металлов и кинетикой полимеризации.

Полученные данные позволяют объяснить причину понижения выхода полимера при увеличении количества нафтената металла выше оптимальной. В этих случаях происходит слишком быстрый непроизводительный распад гидроперекиси. Например, при применении нафтената палладия в количестве 10 мол. % к гидроперекиси, процесс полимеризации, начинающийся с большой скоростью, практически полностью прекращается через 15—20 *мин* по достижении выхода полимера 18% от теорет. (фиг. 7). Прекращение полимеризации, как показали аналитические данные, связано с полным отсутствием перекиси в системе.



Фиг. 12. Влияние бензохинона на полимеризацию стирола при 70° в присутствии гидроперекиси изопропилбензола (ГП): *1* — ГП + 10 мол. % нафтената Mn; *2* — ГП + 0,1 мол. % нафтената Cu (стрелками показан момент введения бензохинона)

Нафтенаты металлов существенно уменьшают энергию активации процесса распада гидроперекиси. На фиг. 11 приведены кинетические гидрокривые термического распада перекиси изопропилбензола в растворе этилбензола при 140, 150 и 160° и при температурах 60, 70 и 80° в присутствии нафтената кобальта, взятого в количестве 0,5 мол % к гидроперекиси. Суммарная энергия активации термического распада гидроперекиси равна 28,0 *ккал/мол*, в присутствии нафтената кобальта она снижается до 20,1 *ккал/мол*.

Известно, что бензохинон количественно реагирует со свободными радикалами, ингибируя развитие цепного процесса [6]. Как показано на фиг. 12, введение на определенной стадии процесса бензохинона приводит к полному прекращению полимеризации.

Из приведенных данных следует, что 1 *мол* нафтената меди, кобальта или палладия вызывает распад ~1000 *мол* и более гидроперекиси. Аналогичный эффект показывают соли марганца. Отсутствие стехиометрических соотношений для реакции распада гидроперекиси характерно и для других, менее активных металлов. Такая зависимость может быть объяснена на основе представлений, что распад протекает как обратимый процесс, в котором гидроперекись попеременно играет роль восстановителя и окислителя:

а) $Me^{3+} + ROOH \rightarrow Me^{2+} + R\dot{O}_2 + H^+$ (с малой скоростью)

б) $Me^{2+} + ROOH \rightarrow Me^{3+} + RO^{\cdot} + OH^-$ (с очень большой скоростью)

В зависимости от характера применяемого металла реакция может начинаться либо со стадии окисления металла в закисной форме в окисную (как, например, в случае кобальта), либо со стадии восстановления окисной формы металла в закисную (медь, железо и др.).

Реакция типа а) в случае взаимодействия перекиси водорода с солями железа в водных средах была доказана Маншо [7]. Гидроперекиси в отношении восстановительных свойств занимают, по-видимому, промежуточное положение между перекисью водорода и органическими перекисями. Восстановительные свойства гидроперекисей иллюстрируются их способностью в определенных условиях распадаться с выделением кислорода [5]. В случае перекиси бензоила нафтенат железа в количестве 10 мол. % совершенно не влияет на кинетику распада при 70°, а нафтенат меди в тех же концентрациях оказывает лишь незначительное ускоряющее действие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроперекись изопропилбензола очищалась через натриевую соль [8]; после перегонки в вакууме концентрация ее составляла 99,8%. Перекись бензоила перекристаллизовывалась из смеси хлороформа с метиловым спиртом, концентрация составляла — 99,5%. Бензоин — перекристаллизовывался из этилового спирта. Диэтиловый эфир диоксималеиновой кислоты получался из диоксималеиновой кислоты [4]. Нафтенаты металлов готовились из нафтеновых кислот с молекулярным весом 203—220.

В связи с очень большой скоростью окисления нафтената закисного железа кислородом, изучение кинетики восстановления нафтената Fe^{3+} в нафтенат Fe^{2+} бензоином и диэтиловым эфиром диоксималеиновой кислоты проводилось в атмосфере чистого азота в специальных ампулах с боковым отводом и краном. В боковой отвод ампулы вводилась навеска восстановителя, после чего ампула тщательно промывалась азотом, не содержащим кислорода (трехкратное эвакуирование и заполнение азотом). Затем в ампулу, при противотоке азота, вводился раствор нафтената железа, боковой отвод запаивался и ампула помещалась в термостат. После того как ампула принимала температуру термостата, восстановитель переводился в раствор железа. По окончании реакции ампула охлаждалась до температуры —78° и в нее засасывался раствор H_2SO_4 (1 : 1). Углеводородный раствор отделялся от водного и тщательно промывался водой. Водный раствор титровался 0,1 N раствором $K_2Cr_2O_7$.

Полимеризация стирола проводилась в атмосфере азота в ампулах-дилатометрах. Стирол перед полимеризацией отмывался водным раствором щелочи от стабилизатора и после сушки перегонялся в вакууме. Кинетика взаимодействия компонентов характеризовалась по убыли перекиси, которая определялась йодометрически.

Анализ гидроперекиси изопропилбензола проводился в атмосфере углекислого газа.

ВЫВОДЫ

1. Изучен механизм действия окислительно-восстановительной системы, состоящей из гидроперекиси изопропилбензола (перекиси бензоила), диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты (бензоина) и нафтената железа.

2. Показана возможность инициирования в гомогенной среде процесса полимеризации под влиянием указанных систем.

3. Показано, что нафтенаты ряда окисных солей металлов переменной валентности в углеводородных средах сильно ускоряют распад гидроперекиси изопропилбензола, и установлена возможность использования этой реакции для инициирования полимеризации.

Институт высокомолекулярных соединений Академии наук СССР

Поступило 2. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kern, Makromol. Chem. 1, 249 (1948).
2. H. Bredereck, E. Bäder, A. Wohnhas, Makromol. chem. 12, 100 (1954).
3. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск и Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1478.
4. H. J. H. Fenton. J. Chem. Soc. 1905, 814.
5. M. S. Kharash, J. Org. Chem. 17, 207 (1952).
6. Б. А. Долгоплоск, Д. Ш. Короткина, Г. А. Парфенова, Б. Л. Ерусалимский и Е. Б. Миловская, Труды совещания; «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955.
7. H. Manchot, J. Lehmann, Ann. 460, 179 (1927).
8. M. S. Kharash, A. Fono, W. Nudenderg, J. Org. Chem. 16, 113 (1951)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

Ф. А. УРМАНЧЕЕВ, Е. А. РОБИНЗОН, М. Г. ОДИНЦОВ, С.—Х. Г. КАШАЕВ и Б. ЛЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ НЕФТЕЙ ТАТАРИИ *

СООБЩЕНИЕ 1. БЕНЗИНЫ НЕФТЕЙ БАВЛИНСКОГО И РОМАШКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования индивидуального состава двух бензинов с концом кипения 150° из нефтей Бавлинского и Ромашкинского месторождений Татарской АССР. Оба месторождения приурочены к отложениям девона. Бавлинская нефть (скважина № 15) отобрана в 1952 г. из I горизонта $Д_I$ (пашийская свита), глубина залегания нефти 1650 *м*. Ромашкинская нефть (скважина № 109) отобрана в 1953 г. из второго пласта I горизонта $Д^2_I$ (пашийская свита), глубина залегания нефти 1820 *м*. Исследование проводилось по комбинированному методу, разработанному в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР и Физическом институте им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР [1], который был успешно применен его авторами к исследованию ряда бензинов [2—6] из советских нефтей.

Таблица 1

Распределение найденных углеводородов по классам

Наименование классов углеводородов	Число найденных углеводородов в бензине	
	бавлинский	ромашкинский
Парафины	29	26
Циклопентаны	10	11
Циклогексаны	18	18
Ароматические	6	6
Итого	63	61

В результате проведенного нами исследования бензин из бавлинской нефти был расшифрован на 82,6% (в весовых процентах на цельный бензин). В бензине найдено 63 углеводорода, из которых 62 были определены количественно; бензин из ромашкинской нефти, в котором определен количественно 61 углеводород, расшифрован на 80,5%. Распределение углеводородов по классам дано в табл. 1.

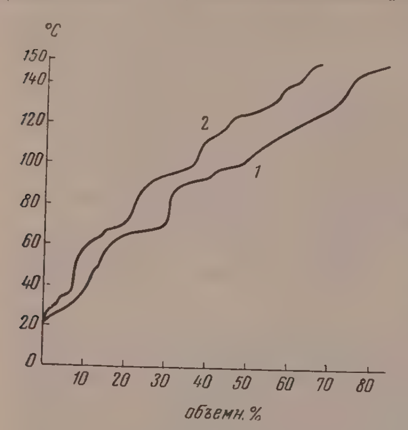
Исследуемые фракции обозначены буквами. Бензин из бавлинской нефти обозначен ЦБ, бензин из ромашкинской нефти — ЦР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение широких фракций (Ш) и их разгонка. Исследуемые нефти имели следующие свойства: бавлинская — d_4^{20} 0,8437; содержание парафина 5,4%; смол (кислотных) 26,4%; серы 1,22%; ромашкинская — d_4^{20} 0,8675; содержание парафина 4,3 %; смол (кислотных) 36%; серы 1,72%.

* Изложенное в настоящем сообщении исследование индивидуального состава бензинов нефтей Татарии выполнено и обобщено Ф. А. Урманчеевым. В ходе исследования им были использованы и обобщены данные оптического анализа бензиновых фракций, выполненных С.—Х. Г. Кашаевым, Б. Ле и М. Г. Одинцовым. Руководителем темы являлась Е. А. Робинзон.

От нефтей отгонялись фракции (III) с концом кипения 160° для бавлинского бензина и 200° — для ромашкинского бензина. Газообразные углеводороды, выделявшиеся при разгонке, улавливались в ловушках, охлаждаемых до —70°, и по окончании разгонки присоединялись к дистиллатам. Широкие фракции разгонялись на производительной колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок. При разгонке собирались: газовая часть K_1 — конденсат в газовых ловушках, охлаждаемых до—70°; легкая часть Л — дистиллат от начала кипения до появления бензола в дистиллате (положительная формолитовая реакция) и основная фракция А — от появления первых признаков бензола до 150°. Результаты разгонок приведены в табл. 2 и 3 и фиг. 1.



Фиг. 1. Кривые разгонки фракций: 1 — ШБ; 2 — ШР

Полученные основные фракции имели следующие свойства: АБ — d_4^{20} 0,7191; n_D^{20} 1,4049; анилиновая точка (максимальная) 54,5°; содержание серы 0,02 вес. %; АР — d_4^{20} 0,7258; n_D^{20} 1,4081; анилиновая точка (макс.) 50,5°; содержание серы 0,03 вес. %.

Фракции K_I, Л и А, т. е. все, что выкипает до 150,° обозначено как цельный бензин, количество которого составляло: ЦБ 2905 *г*, а ЦР — 1335 *г*.

Таблица 2

Результаты разгонки бензина ШБ

Наименование фракции	Пределы кипения в °С (760 *мм*)	Вес в *г*	Содержание фракции в вес. %	
			на ШБ	на ЦБ
K_1Б—газовая часть	—	167	5,0	5,7
ЛБ — легкая фракция	20—45	372	11,2	12,8
АБ — основная фракция	45—150	2366	71,1	81,5
Остаток	выше 150	328	9,9	—
Потери	—	95	2,8	—
Всего		3328	100,0	

Таблица 3

Результаты разгонки бензина ШР

Наименование фракции	Пределы кипения °С (760 *мм*)	Вес в *г*	Содержание фракции в вес. %	
			на ШР	на ЦР
K_1Р — газовая часть	—	138	6,8	10,3
ЛР — легкая фракция	22—59	156	7,7	11,7
АР — основная фракция	59—150	1041	51,0	78,0
Остаток	выше 150	679	33,3	—
Потери	—	24	1,2	—
Всего		2038	100,0	

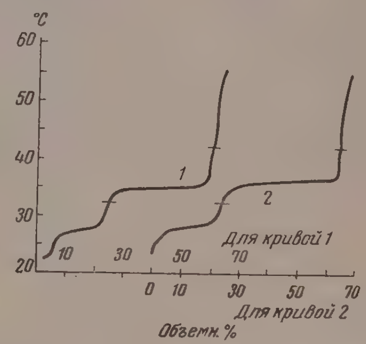
Перед разгонкой газовая часть $К_I$ освобождалась от углеводородов C_5 и выше, которые присоединялись к легкой фракции Л. Легкая фракция Л подвергалась дебутанизации — бутан присоединялся к облегченной газовой части. Облегченная газовая часть (вместе с присоединенным бутаном) К исследовалась на приборе ЦИАТИМ-51; дебутанизированная легкая фракция М подвергалась разгонке на эффективной колонке.

Исследование газов К*

Разгонкой газовых частей было установлено содержание индивидуальных газообразных углеводородов — пропана, изобутана и н. бутана с преимущественным преобладанием последнего в обоих бензинах.

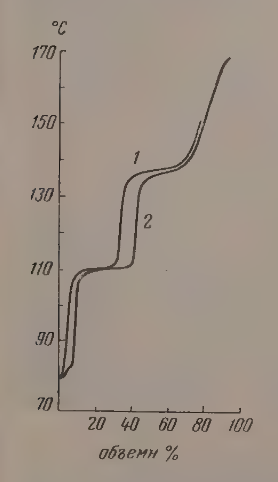
Исследование дебутанизированных фракций М

Разгонка дебутанизированных фракций проводилась на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Одновременно с отбором фракций снимались кривые разгонок (фиг. 2). Отбирались фракции: изопентановая (от начала кипения до 32°), н. пентановая (32—42°), фракция в пределах 42—55°. Оптическим исследованием фракций 42—55° и остатков с температурой кипения выше 55° установлено количественное содержание в них циклопентана и изогексанов-2,2—2,3-диметилбутана, 2- и 3-метилпентана.



Фиг. 2. Кривые разгонки фракций: *1* — МБ; *2* — МР

Исследование основных фракций А



Фиг. 3. Кривые разгонки фракций: *1* — БР; *2* — ДР

1. Отделение ароматических углеводородов от смеси парафиновых и нафтеновых углеводородов. Разделение фракций А на ароматические углеводороды Б и нафтено-парафиновую часть В велось при помощи силикагеля с выделением промежуточных фракций. Для полного разделения промежуточная фракция в случае бавлинского бензина вторично подвергалась хроматографической адсорбции при помощи пентана в качестве смещающей жидкости. В случае же ромашкинского бензина содержание ароматических углеводородов в промежуточной фракции учитывалось по коэффициенту преломления. Точность этого способа определения содержания ароматических углеводородов в бензине была нами проверена специально на опыте. В результате разделения основной фракции были выделены смеси ароматических углеводородов в количестве 5,53% — для бавлинского и 5,66% — для ромашкинского бензина (в весовых процентах в пересчете на цельный бензин Ц). На нафтено-парафиновые части приходится соответственно 74,2% и 71,4% на Ц.

2. Исследование ароматических углеводородов Б. Ароматические углеводороды разгонялись на колонке эффективностью в 40 теоретических та-

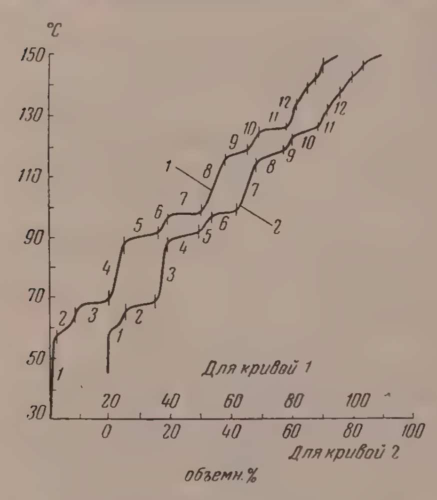
* Исследование газов проведено младшим научным сотрудником Л. А. Мухамедовой.

релок. Одновременно снимались кривые разгонок и отбирались фракции, отвечающие бензолу, толуолу и ксилолам. Последние две фракции исследовались при помощи спектров комбинационного рассеяния света, причем в ксилольной фракции обнаружены количественно все изомеры ксилола и этилбензол с преобладанием *m*-ксилола.

На фиг. 3 дана кривая разгонки ароматических углеводородов Б ромашкинского бензина (БР).

3. Исследование нафтено-парафиновой части В. а) Дегидрогенизация циклогексановых углеводородов. Парафино-нафтеновые фракции В подвергались каталитической дегидрогенизации для превращения циклогексановых углеводородов в ароматические. Фракции В для этого пропускались над платинированным углем с добавкой железа при 300° с объемной скоростью 0,8—0,9 $г^{-1}$.

б) Разделение катализатов на ароматические углеводороды и смеси парафинов и циклопентанов. Полученные при дегидрогенизации катализаты Г подвергались хроматографическому разделению на силикагеле. При этом были выделены ароматические углеводороды Д, образовавшиеся в результате дегидрогенизации гексаметиленовых углеводородов, и парафино-циклопентановая часть Е. Количество выделенных при разделении ароматических углеводородов составило 6,4% на Ц—для бавлинского и 6,5%—для ромашкинского бензина, а смесей парафинов и циклопентанов выделено соответственно 64,4 и 61,2% на Ц.



Фиг. 4. Кривые разгонки фракций: *1* — ЕБ, *2* — ЕР

в) Исследование ароматических углеводородов Д. Ароматические углеводороды Д, полученные из гексаметиленовых при дегидрогенизации, разгонялись на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Одновременно снимались кривые разгонок и отбирались фракции, отвечающие бензолу, толуолу, ксилолам и кумолам, которые в свою очередь отвечали содержанию в бензине соответственно циклогексана, метилциклогексана, диметилциклогексанов и триметилциклогексанов. Оптическим исследованием фракций установлено количественное содержание индивидуальных ароматических углеводородов, а их пересчетом —количество соответствующих им циклогексановых углеводородов. На фиг. 3 дана кривая разгонки ароматических углеводородов Д ромашкинского бензина (ДР).

г) Исследование парафино-циклопентановых фракций Е. Полученные при хроматографическом отделении ароматических углеводородов Д парафино-циклопентановые части Е разгонялись на узкие фракции на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Предварительно были сняты кривые разгонки 100 *мл* фракции Е из каждого бензина (фиг. 4). В случае бавлинского бензина было разогнано 200 *мл* фракции Е и отобрано 16 узких фракций, в случае ромашкинского бензина разогнано 300 *мл* и отобрано 15 узких фракций. Оптическим исследованием в этих узких фракциях количественно определены парафиновые углеводороды нормального и изостроения, циклопентановые и гемзамещенные циклогексановые углеводороды.

Таблица 4

Индивидуальные углеводороды, найденные в бензинах ЦБ и ЦР

Наименование углеводорода	Содержание в вес. %		Наименование углеводорода	Содержание в вес. %	
	на ЦБ	на ЦР		на ЦБ	на ЦР
Парафиновые углеводороды					
Пропан	1,06	0,25	2,3-Диметилпентан	0,35	0,64
н. Бутан	5,14	4,97	2,4-Диметилпентан	0,15	—
Изобутан	0,70	3,16	3-Этилпентан	0,29	0,37
н. Пентан	5,77	5,37	н. Октан	6,73	5,73
2-Метилбутан	2,91	2,64	2-Метилгептан	2,99	3,54
Неопентан	+	—	3-Метилгептан	1,30	1,34
н. Гексан	6,71	5,41	4-Метилгептан	1,74	1,31
2-Метилпентан	3,69	4,52	2,3-Диметилгексан	0,91	—
3-Метилпентан	1,78	2,59	2,4-Диметилгексан	0,68	0,58
2,2-Диметилбутан	0,07	0,06	н. Нонан	2,21	1,81
2,3-Диметилбутан	0,38	0,16	2-Метилоктан	0,66	0,72
н. Гептан	7,98	6,79	3-Метилоктан	0,65	0,81
2-Метилгексан	2,43	2,53	4-Метилоктан	0,48	0,73
3-Мётилгексан	3,61	3,65	2,3,5-Триметилгексан	—	0,49
2, 2-Диметилпентан	0,15	—	2,6-Диметилгептан	0,30	0,70
			Всего	61,82	60,87
Циклопентановые углеводороды					
Циклопентан	0,43	0,28	Этилциклопентан	0,68	0,78
Метилциклопентан	1,83	1,56	1-Цис-2-транс-3-цис-триметилциклопентан	0,46	0,78
Цис-1,2-диметилциклопентан	0,74	0,48	1-Цис-2-транс-4-цис-триметилциклопентан	0,24	—
Транс-1,2-диметилциклопентан	0,99	0,70	н. Пропилциклопентан	0,30	0,31
Цис-1,3-диметилциклопентан	0,76	0,44	Изопропилциклопентан	—	0,07
Транс-1,3-диметилциклопентан	0,39	0,52	1-Цис-2-цис-4-транс-триметилциклопентан	—	0,26
			Всего	6,82	6,18
Циклогексановые углеводороды					
Циклогексан	1,27	1,04	1-Метил-2-этилциклогексан	0,16	0,15
Метилциклогексан	3,07	2,88	1-Метил-3-этилциклогексан	0,29	0,23
1,1-Диметилциклогексан	0,15	0,29	1-Метил-4-этилциклогексан	0,16	0,10
1,2-Диметилциклогексан	0,22	0,31	1,1,2-Триметилциклогексан	0,09	0,10
1,3-Диметилциклогексан	1,12	1,01	1,1,3-Триметилциклогексан	1,04	1,31
1,4-Диметилциклогексан	0,25	0,32	1,1,4-Триметилциклогексан	0,15	0,19
Этилциклогексан	0,74	0,83	1,2,3-Триметилциклогексан	0,04	0,01
н. Пропилциклогексан	0,10	0,10	1,2,4-Триметилциклогексан	0,17	0,10
Изопропилциклогексан	0,10	0,10	1,3,5-Триметилциклогексан	0,07	0,06
			Всего	9,19	9,12
Ароматические углеводороды					
Бензол	0,67	0,44	Расшифровано в % на	82,55	80,52
Толуол	1,70	1,62	Остались нерасшифрованными	4,91	5,18
Этилбензол	0,62	0,65	Остатки в колбе при разгонке	4,19	6,39
о-Ксилол	0,31	0,29	Потери	8,35	7,91
m-Ксилол	1,13	1,04			
p-Ксилол	0,29	0,31			
Всего	4,72	4,35	Всего в % на Ц	100,00	100,00

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

На основании данных настоящего исследования вычислено содержание парафиновых, циклопентановых, циклогексановых и ароматических углеводородов в бензинах. Все индивидуальные углеводороды, найденные в бензинах, вычислены в весовых процентах на цельный бензин (Ц) и сведены в табл. 4, в которой приводится также количественный баланс всего исследования. Исходя из данных табл. 4, можно установить групповой состав бензинов с учетом в отдельности парафинов нормального и разветвленного строения, а также в отдельности циклопентановых и циклогексановых углеводородов, что и показано в табл. 5.

Таблица 5

Групповой состав бензинов ЦБ и ЦР

Наименование классов углеводородов	Содержание в %	
	на ЦБ	на ЦР
Парафины нормальные	35,60	30,35
Парафины с третичным атомом углерода	26,00	30,46
Парафины с четвертичным атомом углерода	0,22	0,06
Циклопентаны	6,82	6,18
Циклогексаны	9,19	9,12
Ароматические	4,72	4,35

Как показывают табл. 4 и 5, бензин ЦБ содержит 61,82% парафиновых и 16,01% нафтеновых углеводородов, а бензин ЦР—соответственно 60,87% и 15,30%. Эти данные показывают, что бензины из бавлинской и ромашкинской нефти по своему составу являются парафинистыми и аналогичны в этом отношении бензину из туймазинской нефти [4], который содержит 66,2% парафиновых и 16,5% нафтеновых углеводородов.

Если сумму парафиновых углеводородов принять за 100%, то на углеводороды нормального строения приходится в бавлинском бензине 57,6%, в ромашкинском — 49,9%, на углеводороды изостроения — 42,4% и 50,1% соответственно, т. е. в бавлинском бензине замечается некоторое преобладание парафинов нормального строения по сравнению с ромашкинским бензином, в котором парафины нормального и разветвленного строения содержатся примерно в равных количествах.

Разветвленные парафины в обоих бензинах состоят в основном из углеводородов с третичным атомом углерода (99,2—99,8%) и лишь очень незначительная часть — менее 1%—падает на содержание парафинов с четвертичным атомом углерода. Следует отметить, что среди разветвленных парафинов с третичным атомом углерода присутствуют углеводороды с двумя и даже с тремя (2, 3, 5-триметилгексан в ромашкинском бензине) третичными атомами углерода, которые не были обнаружены в туймазинском бензине [4].

Бензины из нефтей восточных районов СССР, в частности бавлинский бензин, имеют октановые числа порядка 50 [7]. На примерах бавлинского и ромашкинского бензинов относительно низкие октановые числа бензинов из нефтей восточных районов СССР можно объяснить не только большим содержанием парафинов нормального строения, но и тем, что среди парафиновых углеводородов изостроения преобладают менее разветвленные углеводороды с невысокими октановыми числами, а более разветвленные углеводороды с высокими октановыми числами, особенно углеводороды с четвертичными углеродными атомами, почти отсутствуют.

Состав парафинов по группам углеводородов с одинаковым молекулярным весом выглядит следующим образом. Из углеводородов состава C_5 и C_6 в бензинах найдены все возможные изомеры, за исключением неопентана в ромашкинском бензине. Из углеводородов состава C_7 обнаружены все изомеры, за исключением 2,2,3-триметилбутана и 3,3-диметилпентана, т. е. углеводородов с четвертичным атомом углерода. Третий изомер с четвертичным атомом углерода, 2,2-диметилпентан, обнаружен лишь в бавлинском бензине в количестве 0,15% на ЦБ. Из углеводородов состава C_8 найдены н.октан, все три метилгептана и 2,3- и 2,4-диметилгексаны;

из последних 2,3-диметилгексан присутствует лишь в бавлинском бензине. Содержание более разветвленных изооктанов в бензинах не установлено. Из углеводородов состава C_9 содержатся н. нонан, все три метилоктана, 2,6-диметилгептан и 2,3,5-триметилгексан (в ромашкинском бензине).

Циклопентановых углеводородов содержится в бензине ЦБ 6,8%, а ЦР — 6,2%. Циклопентан в ЦБ обнаружен в количестве 0,43%, а в ромашкинском — 0,28% (в туймазинском 0,37%). Из циклопентановых углеводородов с одной боковой цепью в преобладающем количестве содержится метилциклопентан, из углеводородов с двумя боковыми цепями обнаружены все диметилциклопентаны за исключением 1,1-диметилциклопентана, а из углеводородов с тремя боковыми цепями присутствуют 1-цис-2-транс-3-цис-триметилциклопентан, 1-цис-2-транс-4-цис-триметилциклопентан (в ЦБ) и 1-цис-2-цис-4-транс-триметилциклопентан (в ЦР), причем из последних в обоих бензинах и в большем количестве содержится 1-цис-2-транс-3-цис-триметилциклопентан.

Содержание циклогексановых углеводородов составляет 9,2% в ЦБ и 9,1% в ЦР. По сравнению с другими циклогексановыми углеводородами более всего содержится метилциклогексан — 3,07% в ЦБ и 2,88% в ЦР. Из циклогексанов с двумя метильными группами преобладает 1,3-диметилциклогексан. Среди метилэтилциклогексанов больше всего углеводорода с боковыми цепями в положении 1,3. Из триметилциклогексанов в бензинах в преобладающем количестве содержится 1,1,3-триметилциклогексан с четвертичным атомом углерода.

Содержание ароматических углеводородов составляет для ЦБ 4,7% и 4,4% для ЦР. Найдены все ароматические углеводороды, среди которых, как и среди циклогексановых углеводородов, заметно преобладание углеводородов с одной боковой цепью и с двумя боковыми цепями в мета-положении.

Химическая часть исследования бензинов проведена в лаборатории химии нефти Химического института им. акад. А. Е. Арбузова КФАН СССР, оптическое исследование проведено спектральной лабораторией физико-технического института КФАН СССР*. В проведении оптического исследования принимала участие лаборантка Е. П. Трутнева.

ВЫВОДЫ

1. При помощи комбинированного метода исследования индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки проанализированы два образца бензинов с концом кипения 150° из нефтей бавлинского и ромашкинского месторождений ТАССР, приуроченных к отложениям первого горизонта девона (пашийской свиты).

2. Показано, что химическая природа исследованных бензинов одновозрастных нефтей одного и того же горизонта является одинаковой. Имеются лишь некоторые колебания в содержании парафиновых углеводородов нормального и изостроения.

3. Из парафиновых углеводородов нормального строения в исследованных бензинах открыты все возможные углеводороды от пропана до нонана включительно. Из нафтеновых углеводородов найдены циклопентан, циклогексан и некоторые из их ближайших гомологов с преобладанием метилциклопентана и метилциклогексана. Отношение между количествами циклопентановых и циклогексановых углеводородов составляет 0,74 для бавлинского бензина и 0,68—для ромашкинского бензина. Из ароматических углеводородов найдены бензол, толуол, этилбензол и *o*-, *m*- и *p*-ксилолы. Наблюдается общая закономерность распределения ин-

* Результаты оптического анализа бензинов существенно были уточнены с участием представителя Комиссии по спектроскопии АН СССР Х. Е. Стерина, за что авторы выражают ему свою благодарность.

дивидуальных ароматических углеводородов в обоих бензинах в порядке возрастания: *p*- и *o*-ксилолы, этилбензол и бензол, *m*-ксилол, толуол.

4. Низкие октановые числа бензинов из нефтей восточных районов СССР объясняются большим содержанием в них парафинов нормального строения, а также, по-видимому, чрезвычайно малым содержанием среди парафинов изостроения сильно разветвленных углеводородов, имеющих высокие октановые числа.

5. Метод исследования бензинов, разработанный в ИОХ и ФИАН СССР, успешно применен к исследованию бензинов сернистых нефтей Татарии с содержанием серы в нефтях от 1,2 до 1,7 % и бензинах от 0,02 до 0,03%.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
27. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 100.
2. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. И. Батуев, Т. Ф. Буланова и Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 266.
3. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, П. А. Бажулин, М. И. Батуев, С. А. Ухолин, Т. Ф. Буланова и Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 278.
4. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин и С. В. Воронько, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 456.
5. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин и С. В. Воронько, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 865.
6. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова и В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1053.
7. «Советские нефти», Гостоптехиздат, М.—Л., 1947.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

О. В. КИЛЬДИШЕВА, М. Г. ЛИНЬКОВА и И. Л. КНУНЯНЦ

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКСАЗОЛОНОВ

Несмотря на сравнительно большой экспериментальный материал, накопившийся за последние годы в области химии оксазолонов, вопрос о деталях строения этих соединений окончательно не выяснен. Естественно, что в этом, как и во многих других случаях, вопрос о строении решался с позиций предопределенной возможности таутомерии между истинной (I) и псевдоформой (II) оксазолонов

$$\begin{array}{c} RCH{=}C{-}N \\ \quad | \qquad \| \\ O{=}C \quad C{-}CH_2R' \\ \quad \diagdown \ \diagup \\ O \\ \text{(I)} \end{array} \qquad \begin{array}{c} R\overset{4'}{C}H_2{-}C{=}N \\ \quad |^{4} \quad ^{3}| \qquad ^{2'} \\ O{=}C^{5} \ {}^{2}C{=}CHR' \\ \quad \diagdown \ ^{1} \diagup \\ O \\ \text{(II)} \end{array}$$

С этой точки зрения ни один из способов получения этих веществ, хотя бы и приводящий с чисто структурной точки зрения к одной из форм, не мог и не может считаться доказательством строения этих веществ. Так, один из методов получения оксазолонов из α-галоидацильных производных α-аминокислот [1] (метод Бергмана), неизбежно приводит к заключению, что ненасыщенные оксазолоны обладают псевдоструктурой (II).

$$\begin{array}{c} RCH_2CH{-}NHCOCH(Hal)R' \\ | \\ COOH \end{array} \xrightarrow[\text{пиридин}]{(CH_3CO)_2O} \begin{array}{c} RCH_2{-}C{=}N \\ \quad | \qquad | \\ O{=}C \quad C{=}CHR' \\ \quad \diagdown \ \diagup \\ O \\ \text{(II)} \end{array}$$

Этим методом были получены оксазолоны, несущие в качестве заместителей в положении 4 оксазолонового кольца алктио-, алкокси-, алкильные, алкарильные группы, а в положении 2 алкарильные, но не арильные заместители.

Никакие реакции оксазолонов, связанные с предварительным вскрытием оксазолонового кольца, не могут рассматриваться в качестве доказательств той или иной структуры вследствие того, что продукты расщепления истинных и псевдооксазолонов будут идентичны, опять-таки вследствие возможности их таутомерии или перестройки в одну из форм.

$$\begin{array}{c} RCH{=}C{-}N \\ \quad | \qquad \| \\ O{=}C \quad C{-}CH_2C_6H_5 \\ \quad \diagdown \ \diagup \\ HO{\cdot}H \quad O \\ \text{(I)} \end{array} \qquad \begin{array}{c} RCH_2{-}C{=}N \\ \quad | \qquad | \\ O{=}C \quad C{=}CHC_6H_5 \\ \quad \diagdown \ \diagup \\ HO{\cdot}H \quad O \\ \text{(II)} \end{array}$$

$$\text{(II)} \longrightarrow \begin{array}{c} RCH_2{-}C{=}N{-}C{=}CHC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ COOH \quad OH \end{array} \longrightarrow$$

$$\text{(I)} \longrightarrow \begin{array}{c} RCH{=}C{-}NHCOCH_2C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} RCH_2{-}C{=}N{-}CO{-}CH_2C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Однако детальное знакомство с химическими свойствами большинства оксазолонов, полученных методом Бергмана, неизбежно приводит к выводу о том, что эти оксазолоны являются истинными оксазолонами, обладающими структурой (I).

Основным критерием для суждения о строении в данном случае является способность этих оксазолонов, несущих в положении 4 алкокси-, алктио-, алкаминогруппировки, к замене этих группировок на другие остатки нуклеофильных реагентов (метокси на алкамино, на алктио; алктио на алкамино и т. д. и т. п. [2])

$$CH_3-O-CH=C-N\ (\text{кольцо: } C(=O)-O-C-CH_2-C_6H_5) \xrightarrow{C_6H_5NH_2} C_6H_5NHCH=C-N\ (\text{кольцо: } C(=O)-O-C-CH_2-C_6H_5) + CH_3OH$$

Естественно, что при псевдоструктуре реакции подобного типа невозможны. Взаимодействие нуклеофильных реагентов с псевдооксазолонами должно было бы привести к продуктам совершенно иного строения, которые ни в одном из перечисленных случаев обнаружены не были. В случае наличия в положении 4 арилиденовой группировки таким же критерием является склонность этих оксазолонов к присоединению к ней нуклеофильных реагентов, причем обычно эти реакции сопровождаются расщеплением оксазолонового кольца. Таким образом, получающиеся по методу Бергмана оксазолоны, несущие в положении 4 алкокси- и им подобные группы (ориентанты 1-го рода), являются истинными оксазолонами со строением (I). Вместе с тем опыт приводит к заключению, что в реакции Бергмана с α-галоидациламинокислотами, несущими в β-положении группировки, обеспечивающие максимальное сопряжение при псевдоструктуре образующихся оксазолонов, реализуется псевдоструктура. Однозначным доказательством псевдооксазолоновой структуры, как показали наши эксперименты, в этом случае служит ряд реакций 4,2′-присоединения (1—4-присоединение) с образованием α-ациламинокарбоновых кислот, несущих в α-положении остаток присоединяемого реагента, что не имеет места и невозможно в случае истинной структуры оксазолонов

$$\underset{(II)}{\overset{4'}{R}CH_2-C^4=N^3\ (\text{кольцо: } C^5(=O)-O^1-C^2)=\overset{2'}{C}H-R'} \xrightarrow[HOH]{R''NH_2} RCH_2-\underset{COOH}{\overset{NHR''}{C}}\cdot NH\cdot COCH_2R'.$$

Псевдооксазолоны образуются и в результате ряда других методов получения оксазолонов во всех случаях, когда заместители в положениях 2 и 4 обеспечивают максимальное сопряжение, именно в псевдооксазолоновой структуре. Так, 4-метил-2-бензилиденпсевдооксазолон, строение которого было доказано спектрами и синтезом эфира α-фениламино-α-фенацетиламинопропионовой кислоты [2], получался из α-(N-α′-галоидоацетофенил) аминопропионовой кислоты при действии уксусного ангидрида и пиперидина:

$$CH_3-\underset{COOH}{CH}-NH-CO-CH(Hal)C_6H_5 \xrightarrow[\text{пиперидин}]{(CH_3CO)_2O} CH_3-C=N\ (\text{кольцо: } C(=O)-O-C)=CHC_6H_5$$

Ангидратизацией α-фенацетиламиноакриловой кислоты [3]

$$CH_2=\underset{COOH}{C}-NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} CH_3-C=N\ (\text{кольцо: } C(=O)-O-C)=CHC_6H_5$$

Ангидратизацией β-хлор-α-фенацетиламинопропионовой кислоты при действии уксусного ангидрида, тионилхлорида, пирофосфита и т. п. [4].

$$ClCH_2-CH(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5 \longrightarrow \text{оксазолон: } CH_3-C{=}N,\ O{=}C,\ C{=}CHC_6H_5,\ O$$

Все эти методы приводят к псевдооксазолону (II) вследствие способности метильной группы к гиперконъюгации:

$$CH_2{=}C-N{=}C(-CH_2-C_6H_5),\ O{=}C,\ O \quad \text{(I)} \qquad H_3C-C{=}N,\ O{=}C,\ C{=}CH-C_6H_5,\ O \quad \text{(II)}$$

Ясно, что эта система псевдооксазолона более конъюгирована, чем система истинного оксазолана (I), сопряжение в которой прервано метиленовой группой между оксазолоновым и бензольным ядрами. Как уже было сказано выше, если структура исходного продукта обеспечивает такой заместитель в положении 4 оксазолонового кольца, который создает возможность большей конъюгации в истинной структуре, нежели в псевдоструктуре, то образуется истинный оксазолон, что можно продемонстрировать на следующих примерах:

$$H_3C-\ddot{X}-CH{=}C-N{=}C(-CH_2-C_6H_5),\ O{=}C,\ O \quad \text{(I)}, \quad \text{где } X{=}O, NH, S \text{ и т.п}$$

$$H_3C-X-CH_2-C{=}N,\ O{=}C,\ C{=}CH-C_6H_5,\ O \quad \text{(II)}$$

Очевидно, что сопряжение в структуре (I) больше, чем в структуре (II) из-за слабой конъюгации с конечным бензольным ядром. Таким образом становятся ясными причины и случаи образования истинной и псевдооксазолоновой структур.

Задачей настоящего исследования явилось изучение структуры оксазолонов, полученных ангидратизацией α, β-дигалоидо-α-фенацетиламинопропионовых кислот [5].

$$HalCH_2-C(Hal)(COOH)-NHCOCH_2C_6H_5$$

$$\xrightarrow[-HHal]{(CH_3CO)_2O} HalCH{=}C-N{=}C(-CH_2C_6H_5),\ O{=}C,\ O \quad \text{(I)}$$

$$\xrightarrow[-HHal]{(CH_3CO)_2O} HalCH_2-C{=}N,\ O{=}C,\ C{=}CHC_6H_5,\ O \quad \text{(II)}$$

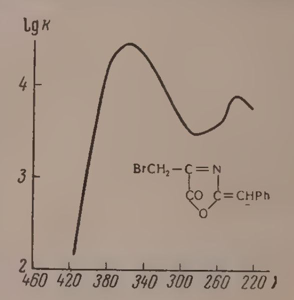
Измерение абсорбционных спектров показало, что эти соединения являются псевдооксазолонами (II). Так, ультрафиолетовый спектр погло-

щения 2-бензилиден-4-бромметилоксазолона показывает присутствие двух интенсивных полос, характерных для псевдооксазолоновых структур (фиг. 1).

При поверхностном рассмотрении псевдоструктура этих оксазолонов, несущих в положении 4 оксазолонового кольца галоидометильную группу, может оказаться противоречащей истинной структуре оксазолонов, отличающихся от изучаемых заменой атома галоида на алктио- или алкоксигруппы, которым выше была приписана структура истинных оксазолонов.

	1-я полоса	2-я полоса
$BrCH_2—C=N$, $O=C$, $C=CHC_6H_5$, O	3600	2400
$CH=N$, $O=C$, $C=CHC_6H_5$, O	3580	2360 [6]

Совершенно очевидным является тот факт, что алктио- или алкоксигруппы ведут к несомненно более сопряженным системам, нежели атом галоида, вследствие гиперконъюгации метильной группы со свободными электронными парами атома серы и кислорода и дальнейшей конъюгации этих пар с кратными связями оксазолонового кольца. Разница в способности к сопряжению окси-, алкокси-, алктио,- алкаминогруппировок по сравнению с атомом галоида следует также из известных фактов большей стабильности бензольного ядра хлорбензола в реакциях замещения, по сравнению с остальными однозамещенными производными бензола, несущими другие заместители 1-го рода. Однако псевдооксазолоновая структура этих оксазолонов была также подтверждена и реакциями с нуклеофильными реагентами.



Фиг. 1

Как упоминалось выше, псевдооксазолоны присоединяют нуклеофильные реагенты в положении 4,2′ (1-4-присоединение), но если говорить о реакционной способности 2-бензилиден-4-галоидометил-псевдооксазолонов-5 по отношению к нуклеофильным агентам, то в общем случае в этих оксазолонах имеется несколько мест для начальной атаки остатком нуклеофила, а именно: сильно положительно поляризованный, вследствие сопряжения, кольцевой атом углерода в положении 4, два положительно поляризованных атома углерода карбонильного характера в положениях 2 и 5.

$$\mathrm{Hal—\overset{4'}{C}H_2—\overset{4}{C}=\overset{3}{N}}, \quad \mathrm{O=\overset{5}{C}}, \quad \mathrm{\overset{2}{C}=\overset{2'}{C}H—C_6H_5}, \quad \mathrm{\overset{1}{O}}$$

Атака атома углерода галоидометильной группы теоретически должна быть ослаблена из-за сильной положительной поляризации связанного с ней 4-го атома углерода. Вопрос о степени электрофильности атомов 4, 2 и 5, а следовательно, и о последовательности атаки их нуклеофилами, мог быть решен только лишь в результате эксперимента. Исследование реакции 2-бензилиден-4-бромметилпсевдооксазолона-5 с пиперидином показало, что пиперидин в растворе метилового спирта атакует 4-е положение оксазолонового кольца с образованием насыщенного оксазолона, тотчас же реагирующего со спиртом с образованием с количествен-

ным выходом метилового эфира α-пиперидин-α-фенацетиламино-β-галоидопропионовой кислоты (III) с т. пл. 106°.

$$\text{BrCH}_2\text{—C=N—C(=CHC}_6\text{H}_5\text{)—O—C(=O)} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{\text{HN(C}_5\text{H}_{10}\text{)}} \text{BrCH}_2\text{—C(NC}_5\text{H}_{10}\text{)—N=C(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{)—O—C(=O)}$$

$$\text{BrCH}_2\text{—CBr(COOH)—NHCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[\text{CH}_2\text{N}_2]{\text{HN(C}_5\text{H}_{10}\text{)}} \text{BrCH}_2\text{—C(NC}_5\text{H}_{10}\text{)(COOCH}_3\text{)—NHCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{(III)}$$

Строение полученного эфира (III) было подтверждено синтезом такого же эфира из α, β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты. Как было показано ранее, в α, β-дигалоидо-α-ациламинокарбоновых кислотах галоид в α-положении значительно более активен, чем в β-положении [7], поэтому при действии пиперидина на эфирный раствор α, β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты была получена α-пиперидин-α-фенацетиламино β-бромпропионовая кислота (IV) в виде соли с пиперидином; последняя с диазометаном дала метиловый эфир, идентичный метиловому эфиру α-пиперидин-α-фенацетиламин-β-бромпропионовой кислоты (III). Вместе с тем этот же оксазолон реагировал с пиперидином в эфирном растворе уксусной кислоты с образованием пиперидида β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты (V) с т. пл. 105—106°. Первично атакуемым в этом случае оказывается атом углерода оксазолона в положении 5

$$\text{BrCH}_2\text{C=N—C(=CHC}_6\text{H}_5\text{)—O—C(=O)} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{HN(C}_5\text{H}_{10}\text{)}} \text{BrCH=C(CON(C}_5\text{H}_{10}\text{))—NHCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{(V)}$$

В этом случае естественным является то, что уменьшение нуклеофильности пиперидина за счет солеобразования сделало не способным пиперидин к атаке 4-го атома углерода, присоединение к которому может быть полностью уподоблено Sn2 нуклеофильному замещению. Атака же уксуснокислым пиперидином 5-го атома углерода в этом случае однозначно свидетельствует о том, что гораздо медленнее протекающее расщепление оксазолонового кольца слабыми нуклеофилами протекает по механизму Sn1; этому механизму способствует ионизирующая среда уксусной кислоты

$$\text{HalCH}_2\text{—C=N—C(=CHC}_6\text{H}_5\text{)—O—C(=O)} \rightarrow \text{HalCH}_2\text{—C=N—}\overset{+}{\text{C}}\text{(=CH—C}_6\text{H}_5\text{)}\ \ \overset{-}{\text{O}}\text{—C(=O)} \quad \text{A}$$

$$\text{HalCH}_2\text{—C=N—C(=CHC}_6\text{H}_5\text{)—O—C(=O)} \rightarrow \text{HalCH}_2\text{—C=N—C(=CH—C}_6\text{H}_5\text{)—}\overset{-}{\text{O}}\ \ \overset{+}{\text{C}}\text{(=O)} \quad \text{Б}$$

В этом свете чрезвычайно интересным представлялось исследование реакций псевдооксазолонов с другими нуклеофильными реагентами, такими, например, как меркаптаны и спирты. Как и следовало ожидать, при действии избытка этилмеркаптана (сильный нуклеофил) в присутствии поташа на 2-бензилиден-4-бромметилпсевдооксазолон-5 происходило присоединение меркаптана, так же как и упомянутого выше пиперидина, в положение 4,2′ (1—4-присоединение). Образовавшееся промежуточное соединение (VI) при дальнейшей реакции с этилмеркаптаном превра-

щалось в α,β-диэтилтио-α-фенацетиламинопропионовую кислоту (VII) с т. пл. 128—130°, идентичную кислоте, полученной при взаимодействии этилмеркаптана с α, β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислотой (VIII) [8].

$BrCH_2{-}C{=}N$, $O{=}C$, $C{=}CHC_6H_5$, O $\xrightarrow{C_2H_5SH}$ [SC_2H_5, $BrCH_2{-}C{-}N$, $O{=}C$, $C{-}CH_2C_6H_5$, O (VI)]

$\downarrow$

Br, $BrCH_2{-}C{-}NHCOCH_2C_6H_5$, COOH (VIII) $\xrightarrow{C_2H_5SH}$ SC_2H_5, $C_2H_5SCH_2{-}C{-}NHCOCH_2C_6H_5$, COOH (VII)

В отличие от реакций с аминами и меркаптанами реакция со спиртами, являющимися более слабыми нуклеофилами и вследствие этого не способными к атаке углерода в положении 4, как этого и следовало ожидать на основании вышеизложенного, сопровождалась расщеплением оксазолонового кольца, причем атаке подвергался не 5-й, а 2-й атом углерода. Так, при действии метилового спирта в присутствии поташа на 2-бензилиден-4-бромметилпсевдооксазолон-5 выделялась калиевая соль кислоты (IX), вследствие чего расходовалось молярное количество поташа. При подкислении была выделена свободная кислота (IX) с т. пл. 138—140° (с разложением)

$BrCH_2{-}C{=}N$, $O{=}C$, $C{=}CHC_6H_5$, O $\xrightarrow[K_2CO_3]{CH_3OH}$ [$BrCH_2{-}C{=}N{-}C{=}CHC_6H_5$, COOK OCH_3] „a“ $\longrightarrow$ $BrCH{-}CHC_6H_5$, HOOCC, $CHOCH_3$, N (IX)

Однако более нормальной являлась бы реакция со спиртом с атакой 5-го атома углерода, как это обычно происходит у большинства оксазолонов с образованием соответствующих эфиров

$BrCH_2{-}C{=}N$, $O{=}C$, $C{=}CHC_6H_5$, O $\xrightarrow[K_2CO_3]{CH_3OH}$ $BrCH{=}C{-}NHCOCH_2C_6H_5$, $COOCH_3$

Атака спиртом не 5-го, а 2-го атома углерода, вероятно, вызывается тем, что ионизация оксазолона осуществляется предпочтительно в направлении А (см. стр. 723), причем промежуточно образующаяся кислота «а» вследствие особенности структуры легко циклизуется с образованием 2-метокси-3-фенил-4-бромпирролин-5-карбоновой кислоты (IX).

Можно предполагать, что случаи подобного рода расщепления оксазолонового кольца наблюдались и ранее. Так, 2-метил-4-ацетиламино-4-метилоксазолон [9] или 2-метил-4-ацетиламино-4-хлорметилоксазолон (X) легко реагировали со спиртом в отсутствие влаги, с образованием соответствующих α-амино-α-ацетиламинопропионовых кислот (XI), наиболее вероятный механизм образования которых следующий:

$NHCOCH_3$, $R{-}C{-}N$, $O{=}C$, CCH_3, O (X) $\xrightarrow{CH_3OH}$ [$NHCOCH_3$, $R{-}C{-}N{=}C{-}CH_3$, COOH OCH_3] $\longrightarrow$ $NHCOCH_3$, $R{-}C{-}NH_2$, COOH (XI)

Шульц [10] при действии абсолютного спирта, насыщенного HCl, на 2-фенил-4-метоксиметиленоксазолон-5 (XII) получил β-метокси-α-амино-акриловую кислоту (XIII)

$$\underset{\text{(XII)}}{CH_3OCH{=}C{-}N{=}C(C_6H_5){-}O{-}C({=}O)} \xrightarrow[HCl]{CH_3OH} \left[CH_3OCH{=}C(COOH){-}N{=}C(OCH_3){-}C_6H_5 \right] \longrightarrow \underset{\text{(XIII)}}{CH_3OCH{=}C(COOH){-}NH_2 \cdot HCl}$$

Дальнейшее исследование кислоты (IX) показало, что при нагревании она легко теряет молекулу спирта с образованием 3-фенил-4-бромпиррол-5-карбоновой кислоты (XIV) с т. пл. 168—170°; последняя с диазометаном дает метиловый эфир (XV) с т. пл. 133—134°. При нагревании спиртового раствора эфира (XV) с солянокислым раствором параднметиламинобензальдегида появлялось характерное для пиррола розовое окрашивание. С диазометаном кислота (IX) дает метиловый эфир 2-метокси-3-фенил-4-бромпирролин-5-карбоновой кислоты (XVI) с т. пл. 151—152°; последний оказался более устойчивым, чем исходная кислота, и при нагревании спирта не отщепляет.

$$\underset{\text{(IX)}}{\text{BrCH—CHC}_6\text{H}_5,\ \text{HOOCC=N—CHOCH}_3} \xrightarrow[-CH_3OH]{\Delta} \underset{\text{(XIV)}}{\text{BrC=CC}_6\text{H}_5,\ \text{HOOCC—NH—CH}}$$

$$\text{(IX)} \xrightarrow{CH_2N_2} \underset{\text{(XVI)}}{\text{BrCH—CHC}_6\text{H}_5,\ \text{CH}_3\text{OOCC=N—CHOCH}_3} \qquad \text{(XIV)} \xrightarrow{CH_2N_2} \underset{\text{(XV)}}{\text{BrC=CC}_6\text{H}_5,\ \text{CH}_3\text{OOCC—NH—CH}}$$

При продолжительном действия 2 N NaOH при комнатной температуре на кислоту (IX) отщепляется HBr с образованием 2-метокси-3-фенил-пиррол-5-карбоновой кислоты (XVII) с т. пл. 295°. По понятным причинам отсутствия атома водорода в положении 3 пиррольного кольца при нагревании кислоты (XVII) спирт не отщепляется, так же как не отщепляется HBr при действии 2N NaOH на соединение (XIV).

С диазометаном из (XVII) был легко получен метиловый эфир (XVIII) с т. пл. 159—160°, который при действии сухой HCl дал хлоргидрат ме-

$$\underset{\text{(IX)}}{\text{BrCH—CHC}_6\text{H}_5,\ \text{HOOCC=N—CHOCH}_3} \xrightarrow[-HBr]{2N\ NaOH} \text{CH=CC}_6\text{H}_5,\ \text{HOOCC=N—CHOCH}_3 \rightleftarrows \underset{\text{(XVII)}}{\text{CH—CC}_6\text{H}_5,\ \text{HOOCC—NH—COCH}_3}$$

$$\text{(XVII)} \xrightarrow{CH_2N_2} \underset{\text{(XVIII)}}{\text{CH—CC}_6\text{H}_5,\ \text{CH}_3\text{OOCC—NH—COCH}_3} \underset{H_2O}{\overset{HCl}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(XIX)}}{\text{CH—CC}_6\text{H}_5,\ \text{CH}_3\text{OOCC—NH·HCl—COCH}_3}$$

тилового эфира 2-метокси-3-фенилпиррол-5-карбоновой кислоты (XIX) с т. пл. 125°; последний с водой вновь превращается в исходный эфир (XVIII). При бромировании кислоты (XIV) одним молем брома в растворе $CHCl_3$ бром замещает карбонильную группу с образованием 3-фенил-4,5-дибромпиррола (XX) с т. пл. 144—146°.

Строение соединений (IX) и (XIV) было подтверждено также измерением адсорбционных спектров. Так, исследование инфракрасных спектров показало, что в соединении (IX) есть полоса C = O (1673 *см*$^{-1}$), похожая на полосу C = O в карбоксильной группе, есть полоса C=N (1643 *см*$^{-1}$), сопряженная с карбоксильной группой, и обнаружена полоса C—O—C в области 1094 *см*$^{-1}$. В соединении (XIV) также присутствует полоса C = O и отсутствует полоса C — O — C. Ультрафиолетовый спектр поглощения показал, что в соединении (XIV) появляется новая двойная связь в сопряжении с другими двойными связями (фиг. 2). Таким образом как абсорбционные спектры, так и химические реакции соединения (IX), полученного в результате взаимодействия 2-бензилиден-4-бромметилпсевдооксазолона-5 с метанолом, подтверждают, что кислота (IX) является производным пиррола.

Фиг. 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир α-пиперидин-α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты (III)

1. К суспензии 1,3 *г* (0,005 *мол*) 2-бензилиден-4-бромметил-псевдооксазолона в 6 *мл* абсолютного метанола прибавляли 0,6 *мл* пиперидина, в 6 *мл* метанола с небольшим разогреванием все переходит в раствор, через 2—3 *мин* выпадает осадок. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом. Получено 1,5 *г* (80%) метилового эфира α-пиперидин-α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты с т. пл. 106° (с разложением). Эфир растворим 2 *N* HCl; при нейтрализации выпадает без изменения.

Найдено %: C 53,13; H 6,1; Br 20,42; N 7,43
$C_{17}H_{33}O_3N_2Br$. Вычислено %: C 53,26; H 6,0; Br 20,88; N 7,31

0,05 *г* (III) смешивали с 1 *мл* абсолютного метанола, прибавляли 1 *мл* 2 *N* NaOH в метаноле и оставляли до следующего дня при комнатной температуре. Затем спирт упаривали в вакууме, остаток растворяли в 2 *мл* воды, подкисляли 2*N* HCl и прибавляли раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Получено 0,06 *г* динитрофенилгидразона фенацетилоксипировиноградной кислоты. Смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дает.

2. К раствору 1,8 *г* (0,005 *мол*) α, β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты в 30 *мл* абсолютного эфира прибавляли постепенно 0,93 *мл* (0,01 *мол*) пиперидина в 5 *мл* абсолютного эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали абсолютным эфиром, взмучивали в 30 *мл* абсолютного эфира обрабатывали эфирным раствором диазометана. Нерастворившийся осадок отфильтровывали, эфир упаривали. Получили метиловый эфир α-пиперидин-α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты с т. пл. 102—103° (из эфира). Смешанная проба с веществом, полученным из псевдооксазолона, депрессии температуры плавления не дает.

Пиперидид-β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты (V)

К раствору 0,26 *г* (0,001 *мол*) 2-бензилиден-4-псевдооксазолона-5 в 5 *мл* абсолютного эфира прибавляли 0,18 *мл* (0,003 *мол*) ледяной уксусной кислоты и затем 0,17 *мл* (0,002 *мол*) пиперидина в 2 *мл* абсолютного эфира. Через 30—40 *мин* (после исчезновения качественной реакции на псевдооксазолон) эфирный раствор промывали 2 *N* HCl, затем водой, сушили и удаляли эфир. Получено 0,15 *г* пиперидида β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты с т. пл. 105—106° (из эфира).

Найдено %: C 54,22; H 5,5; Br 22,76; N 8,00
$C_{16}H_{19}O_2BrN_2$. Вычислено %: C 54,70; H 5,41; Br 22,79; N 7,97

α, β-Диэтилтио-α-фенацетиламинопропионовая кислота (VII)

0,532 *г* (0,002 *мол*) 2-бензилиден-4-бромметилпсевдооксазолона-5 смешивали с 0,2 *г* тщательно измельченного безводного поташа, затем прибавляли 5 *мл* этилмеркаптана и оставляли при комнатной температуре до исчезновения качественной реакции на псевдооксазолон. Избыток этилмеркаптана удаляли в вакууме, остаток обрабатывали водой (10 *мл*), нерастворившееся масло экстрагировали эфиром, водный слой подкисляли 2 *N* H_2SO_4. Получили 0,3 *г* α, β-диэтилмеркапто-α-фенацетиламинопропионовой кислоты с т. пл. 127—128° (из эфира, затем из воды). Смешанная проба с образцом кислоты, полученным из α, β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты, депрессии температуры плавления не дает.

2-Метокси-3-фенил-4-бромпирролин-5-карбоновая кислота (IX)

1,3 *г* (0,005 *мол*) 2-бензилиден-4-бромметилпсевдооксазолона-5 смешивали в 25 *мл* абсолютного метанола с 0,35 *г* (0,005 *мол*) тонко измельченного поташа. При перемешивании очень быстро (30—40 *мин*) все переходит в раствор. Спирт упаривали при 20°, сухой остаток растворяли в 20 *мл* воды, взвесь отфильтровывали и подкисляли 2*N* H_2SO_4 до кислой реакции на конго. Получили 2-метокси-3-фенил-4-бромпирролин-5-карбоновую кислоту с т. пл. 138—140° (переосаждением из бикарбоната.). Выход 52%. Температура плавления определялась внесением капилляра в предварительно нагретый до 135° прибор. Вещество плавилось при 138—140°, затем затвердевало и вновь плавилось с разложением при 158—160°, последняя температура плавления принадлежала уже соединению, потерявшему молекулу спирта.

Найдено %: C 48,21; H 4,16; Br 26,00; N 4,37
$C_{12}H_{12}O_3BrN$. Вычислено %: C 48,32; H 4,02; Br 26,84; N 4,7

3-фенил-4-бромпиррол-5-карбоновая кислота (XIV)

2-Метокси-3-фенил-4-бромпирролин-5-карбоновая кислота при нагревании в течение 5—7 *мин* в воде или в HCl (уд. вес 1,19) отщепляет молекулу спирта с образованием 3-фенил-4-бромпиррол-5-карбоновой кислоты с т. пл. 168—170° (из этилацетата)

Найдено %: C 49,75; H 3,04; Br 29,11; N 4,97
$C_{11}H_8O_2NBr$. Вычислено %: C 49,62; H 3,00; Br 30,0; N 5,26

Метиловый эфир 3-фенил-4-бромпиррол-5-карбоновой кислоты (XV)

0,2 *г* 3-фенил-4-бромпиррол-5-карбоновой кислоты обрабатывали эфирным раствором диазометана. Получили метиловый эфир 3-фенил-4-бромпиррол-5-карбоновой кислоты с т. пл. 133—134° (из эфира)

Найдено %: C 51,10; H 3,74; Br 27,13; N 4,82
$C_{12}H_{10}O_2NBr$. Вычислено %: C 51,4; H 3,57; Br 28,05; N 5,00

Метиловый эфир 2-метокси-3-фенил-4-бромпирролин-5-карбоновой кислоты (XVI)

0,2 *г* 2-метокси-3-фенил-4-бромпирролин-5-карбоновой кислоты взмучивали в эфире (2 *мл*) и обрабатывали эфирным раствором диазометана, получили 0,18 *г* метилового эфира 2-метокси-3-фенил-4-бромпирролин-5-карбоновой кислоты с т. пл. 151—152° (из эфира).

Найдено %: C 49,75; H 4,46; N 4,47; Br 26,00
$C_{13}H_{14}O_3NBr$. Вычислено %: C 50,00; H 4,49; N 4,49; Br 25,6

2-Метокси-3-фенилпиррол-5-карбоновая кислота (XVII)

0,6 *г* (0,002 *мол*) 2-метокси-3-фенил-4-бромпирролин-5-карбоновой кислоты оставляли при комнатной температуре в 2 *мл* 2 *N* NaOH на 72 *ч*, затем подкисляли 2 *N* H_2SO_4. Получена 2-метокси-3-фенилпиррол-5-карбоновая кислота с т. пл. 295° (переосаждением из раствора $NaHCO_3$); выход 74%

Найдено %: C 66,38; H 5,10
$C_{12}H_{11}O_3N$. Вычислено %: C 66,3; H 5,06

Метиловый эфир-2-метокси-3-фенилпиррол-5-карбоновой кислоты (XVIII)

0,217 *г* (0,001 *мол*) 2-метокси-3-фенилпиррол-5-карбоновой кислоты взмучивали в 1 *мл* CH_3OH и прибавляли эфирный раствор диазометана. Получен метиловый эфир 2-метокси-3-фенилпиррол-5-карбоновой кислоты с т. пл. 159—160° (из эфира).

Найдено %: C 67,40; H 5,73; N 5,78
$C_{13}H_{13}O_3N$. Вычислено %: C 67,53; H 5,62; N 6,06

Эфир (XVIII) со спиртовойHCl дает хлоргидрат с т. пл. 125° с разложением; последний при растворении в воде легко гидролизуется в исходный метиловый эфир (XVIII).

3-Фенил-4,5-дибромпиррол (XX)

0,2 *г* 3-фенил-4-бромпиррол-5-карбоновой кислоты взмучивали в 5 *мл* $CHCl_3$ и обрабатывали 10%-ным раствором брома в $CHCl_3$ (1 *мол*). Взвесь отфильтровывали. Фильтрат упаривали в вакууме. Остаток растирали с насыщенным раствором $NaHCO_3$; затвердевший осадок отфильтровывали, сушили и дважды перекристаллизовывали из эфира. Получили 3-фенил-4,5-дибромпиррол с т. пл. 144—146°.

Найдено %: C 40,41; H 2,47; Br 54,5
$C_{10}H_7Br_2N$. Вычислено %: C 40,00; H 2,32; Br 53,2

Пользуемся случаем выразить благодарность Ю.Н.Шейнкеру за измерение спектров.

ВЫВОДЫ

1. На основании рассмотрения химических и физических свойств ненасыщенных оксазолонов показано, что образование истинных или псевдооксазолонов зависит от заместителей оксазолонового кольца в положениях 2 и 4, причем вне зависимости от способа образования реализуется структура с наиболее сопряженной системой.

2. 2-Бензилиден-4-галоидметилоксазолоны, полученные ангидратизацией α, β-дигалоидо-α-фенацетиламинопропионовых кислот, являются псевдооксазолонами.

3. Показано, что 2-бензилиден-4-галоидометилпсевдооксазолоны реагируют с нуклеофильными агентами различно в зависимости от степени их нуклеофильности. Сильные нуклеофилы присоединяются к 2-бензилиден-4-галоидометилпсевдооксазолонам в положение 4,2′ (1—4-присоединение), причем образующийся насыщенный оксазолон тотчас же вскрывает-

ся с образованием α-замещенных производных β-галоидо-α-фенацетиламинопропионовых кислот. Слабые нуклеофилы, не способные к нуклеофильной атаке 4-го атома углерода в оксазолоновом кольце, расщепляют последнее, причем местом атаки остатком нуклеофила является 2-й атом углерода. При этом вследствие особенности структуры в конечном счете образуются производные пиррола.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4.IV.1956
Исправления
и добавления
к статье внесены
28.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bergmann, F. Stern, Ann. 448, 20, 135 (1926).
2. The chemistry of penicillin, N. Y., 1949, стр. 806, 816, 821—823, 825—828, 799(a),
3. J. King, F. McMillan, J. Am. chem. Soc. 72, 833 (1950); M. Brenner, K. Rufenacht, Helv. 37, 203 (1954).
4. И. Л. Кнуняц и В. В. Шокина, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 462.
5. О. В. Кильдишева, Л. Г. Растейкене и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 260.
6. The Chemistry of Penicillin, N. Y., 1949, стр. 794, 795.
7. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 271.
8. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, З. В. Беневоленская и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 834.
9. M. Bergmann, K. Grafe, Z. Physiol. Chem. 187, 183 (1930).
10. W. Schulz, Ber. 86, 1010 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА и В. М. БЕЛЯКОВ

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 1. О ПОЛИЭФИРАХ ИЗОМЕРНЫХ ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ

В предыдущих сообщениях [1—7] на примере полиэфиров различных полиметиленгликолей и дикарбоновых кислот общей формулы $HOOC(CH_2)_nCOOH$, где $n=0-8$, было рассмотрено влияние строения исходных гликолей и дикарбоновых кислот на физические свойства получаемых из них полиэфиров. Для дальнейшего изучения этого вопроса представляло интерес также исследование различных полиэфиров ароматических дикарбоновых кислот. Как известно из имеющихся в литературе данных [8,9], полиэфиры ароматических и алифатических дикарбоновых кислот значительно отличаются друг от друга по своим физическим свойствам. Так, например, полиэтилентерефталат имеет температуру плавления 265° [9], в то время как большинство полиэфиров алифатических дикарбоновых кислот плавятся ниже 100°. Высокую температуру плавления полиэтилентерефталата Эдгар и Хилл [10] объясняют влиянием таких факторов, как большая жесткость цепи за счет *p*-фениленовых групп, увеличением полярности карбонильных групп вследствие конъюгации их с двойными связями бензольного ядра, что приводит к сильному взаимодействию сложноэфирных групп, а также образованием водородных связей между сложноэфирными группами и атомами водорода бензольного кольца. Батцер и Фритц [11, 12] считают основной причиной этого высокую степень симметрии макромолекул вследствие большой симметрии самой терефталевой кислоты.

В настоящее время, на наш взгляд, еще нельзя сказать определенно, какая из этих причин является решающей, так как имеющиеся в литературе данные об ароматических полиэфирах носят весьма отрывочный характер. Данная работа посвящена исследованию полиэфиров изомерных фталевых кислот: фталевой, *i*-фталевой, терефталевой и таких гликолей, как этиленгликоль, пропиленгликоль, бутандиол-1,3 тетраметиленгликоль, пентаметиленгликоль, гексаметиленгликоль, декаметиленгликоль, эйкозаметиленгликоль, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль. Некоторые из этих полиэфиров были уже описаны в литературе [8, 9, 13—28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиэфиры были получены методом переэтерификации из диметиловых эфиров соответствующих кислот и гликолей в присутствии окиси свинца в качестве катализатора. Обычно реакция проводилась при соотношении диметилового эфира кислоты к гликолю, как 1 : 2, и лишь в случае полиэфиров эйкозаметиленгликоля соотношение изменялось и было равно 2 : 1. Окись свинца бралась в количестве 0,25% от веса компонента, взятого в меньшем количестве. Методика проведения реакции поликонденсации была уже подробно описана нами ранее [2, 4].

У полученных полиэфиров были определены удельные вязкости их 0,5%-ных растворов в крезоле или бензоле, растворимости в бензоле и спирте, температуры плавления, температуры перехода в вязко-жидкое и те-

Таблица 1

Свойства полиэфиров терефталевой кислоты и различных гликолей

Наименование гликоля	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полиэфира в крезоле	Температура в °С			Растворимость полиэфира в г/л	
		плавления	перехода в вязко-жидкое состояние	текучести	в бензоле	в спирте
Этиленгликоль	0,37	256	—	—	Нет	Нет
Триметиленгликоль	0,20	217÷218	—	—	—	—
Бутандиол-1,4	0,37	222÷223	—	—	0,1	Нет
Пентандиол-1,5	0,27	134÷140	—	—	2,2	0,8
Гександиол-1,6	0,45	148÷154	—	—	0,9	Нет
Декандиол-1,10	0,54	123÷127	109	—	0,6	»
Эйкозандиол-1,20	0,20	108÷113	113	—	1,9	0,3
Пропандиол-1,2	0,13	106÷111	84	97	>50	1,6
Бутандиол-1,3	0,11	82÷87	28,5	37	>50	3,6
Диэтиленгликоль	0,44	65÷70	34	51	15,1	1,2
Триэтиленгликоль	0,48	60÷65	4	17	11,3	1,1

Таблица 2

Свойства полиэфиров изофталевой кислоты и различных гликолей

Наименование гликоля	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полиэфира в крезоле	Температура в °С			Растворимость в г/л	
		плавления	перехода в вязко-жидкое состояние	текучести	в бензоле	в спирте
Этиленгликоль	0,24	103÷108	73	89	2,25	0,2
Триметиленгликоль	0,20	92÷96	43	74	—	—
Бутандиол-1,4	0,27	88÷94	47	60	0,96	0,4
Пентандиол-1,5	0,25	76÷82	28	40	>125	1,2
Гександиол-1,6	0,31	75÷80	32	80	>125	1,4
Декандиол-1,10	0,20	34÷36	25	29	>125	4,9
Эйкозандиол-1,20	0,08	47÷49	45	48	>50	3,0
Пропандиол-1,2	0,11	80÷87	54	67	>50	4,9
Бутандиол-1,3	0,12	50÷55	25	33	>50	4,5
Диэтиленгликоль	0,20	55÷60	24	30	>125	3,3
Триэтиленгликоль	0,13	60÷65	33	64	>50	9,5

Таблица 3

Свойства полиэфиров фталевой кислоты и различных гликолей

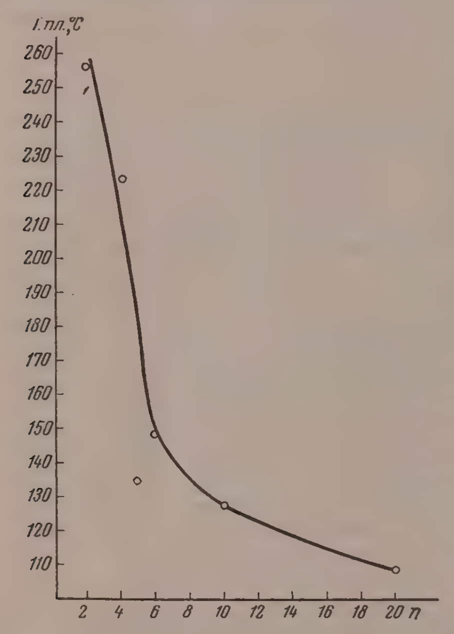
Наименование гликоля	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле	Температура в °С			Растворимость в г/л	
		плавления	перехода в вязко-жидкое состояние	текучести	в бензоле	в спирте
Этиленгликоль	0,09	63÷65	37	46	38,9	2,8
Бутандиол-1,4	0,12	17÷18	—14	14	>50	16,0
Пентандиол-1,5	0,16	6÷9	—19	5	>50	2,6
Гександиол-1,6	0,20	0÷2	—14	2	>50	2,1
Декандиол-1,10	0,10	—27÷—26	—42	—29	>50	9,7
Эйкозандиол-1,20	0,10	47÷52	—	—	—	—
Пропандиол-1,2	0,13	45÷50	33	42	>50	10,5
Бутандиол-1,3	0,12	—8÷0	—19	—6		
Диэтиленгликоль	0,08	10÷11	—25	7	>50	8,0
Триэтиленгликоль	0,12	—8÷—7	—28	—12	>50	9,3

кучее состояния. Температуры плавления твердых веществ были определены в капиллярах, жидких и каучукоподобных — в пробирках, с предварительным замораживанием их в смеси сухой лед—ацетон. Температуры перехода в вязко-жидкое и текучее состояние определялись на консистометре Гепплера при нагрузке на образец 1 *кг* и его поверхности в 1 *см*^{2}.

Температура перехода в вязко-жидкое состояние отмечалась в тот момент, когда исследуемый образец начинал деформироваться. Температура перехода в текучее состояние отмечалась тогда, когда скорость деформации образца составляла 0,2 *мм* за 1°. Определение растворимости полиэфиров в бензоле и спирте проводилось по методике, описанной ранее [6]. Полученные результаты приведены в табл. 1—3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

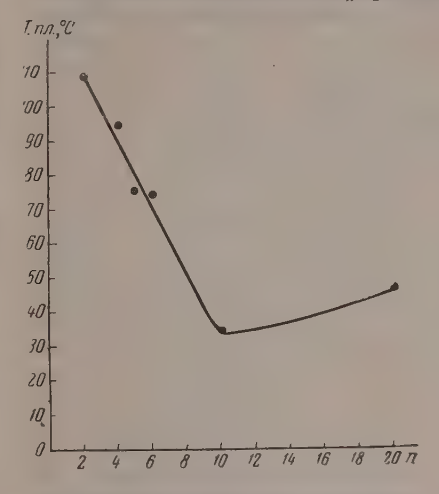
На фиг. 1 графически изображено изменение температур плавления полиэфиров терефталевой кислоты в зависимости от числа атомов углерода в молекуле полиметиленового гликоля. Из фиг. 1, а также из данных табл. 1 можно видеть, что изменение температур плавления полиэфиров терефталевой кислоты и четночленных гликолей происходит по плавной кривой. Температуры плавления уменьшаются по мере роста метиленовой цепочки в исходном гликоле от 256° для полиэтилентерефталата до 108° — для полиэфира эйкозандиола.



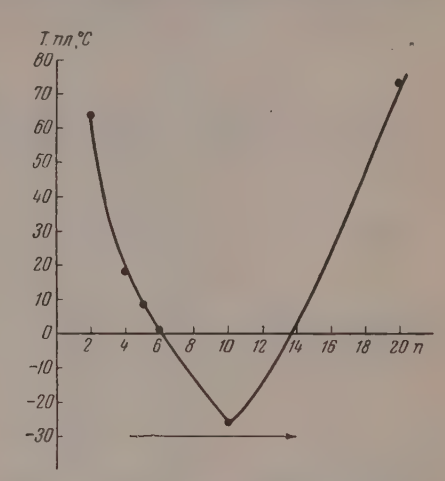
Фиг. 1. Изменение температур плавления полиэфиров терефталевой кислоты в зависимости от числа атомов углерода в молекуле полиметиленового гликоля (n)

Температуры плавления полиэфиров терефталевой кислоты изменяются в общем так же, как и в случае жирных кислот. Так, полиэфир пентаметиленгликоля плавится ниже, чем оба четночленных соседних полиэфира — политетраметилентерефталата и полигексаметилентерефталата. Введение в молекулу гликоля простой эфирной связи, как это имеет место у полиэфиров диэтиленгликоля и триэтиленгликоля, а также боковой метильной группы (полиэфиры пропиленгликоля и бутандиола-1,3) вызывает уменьшение температуры плавления. Так, полиэфир диэтиленгликоля и терефталевой кислоты плавится при 65°, полиэфир пропиленгликоля при 106°, в то время как полиэйкозаметилентерефталат, имеющий наименьшую температуру плавления среди полиэфиров полиметиленгликолевого ряда, плавится при 108°. Полиэфиры терефталевой кислоты очень плохо растворимы в таких растворителях, как бензол и этиловый спирт. Так, полиэфиры этиленгликоля, тетраметиленгликоля, гексаметиленгликоля, декаметиленгликоля совершенно не растворимы в этиловом спирте и бензоле. Введение в молекулу гликоля простой эфирной связи, так же как и боковой метильной группы, увеличивает растворимость полиэфиров. Наибольшей растворимостью в бензоле отличаются полиэфиры терефталевой кислоты с пропиленгликолем и бутандиолом-1,3, а также с ди- и триэтиленгликолями.

Кривая изменения температур плавления полиэфиров *i*-фталевой кислоты в зависимости от числа атомов углерода в молекуле полиметиленового гликоля представлена на фиг. 2. Из фиг. 2 и данных табл. 2 видно, что изменение температур плавления полиэфиров *i*-фталевой кислоты происходит по плавной кривой с минимумом. Температуры перехода в вязко-жидкое состояние полиэфиров *i*-фталевой кислоты и полиметиленглико-



Фиг. 2. Изменение температур плавления полиэфиров *i*-фталевой кислоты в зависимости от числа атомов углерода в молекуле полиметиленового гликоля (*n*)



Фиг. 3. Изменение температур плавления полиэфиров фталевой кислоты в зависимости от числа атомов углерода в молекуле полиметиленового гликоля (*n*)

лей изменяются аналогично температурам плавления. Минимальную температуру перехода в вязко-жидкое состояние имеет полидекаметиленизофталат. Необходимо отметить, что температура перехода в вязко-жидкое состояние у полиэфира пентаметиленгликоля несколько меньше, чем у полиэфиров соседних с ним гликолей: тетраметиленгликоля и гексаметиленгликоля, в то время как температура плавления полипентаметиленизофталата была лишь немного выше температуры плавления полигексаметиленизофталата. Полиэфиры фталевой кислоты значительно лучше растворимы в бензоле, чем в спирте.

На фиг. 3 представлено графическое изменение температур плавления полиэфиров фталевой кислоты и полиметиленгликолей в зависимости от числа атомов углерода в молекуле гликоля; из нее видно, что по мере роста метиленовой цепочки в исходном гликоле от 2 — у этиленгликоля до 10 — у декаметиленгликоля наблюдается уменьшение температур плавления полиэфиров фталевой кислоты от 63 до —27°; дальнейшее увеличение числа метиленовых групп в гликоле до 20 вызывает увеличение температуры плавления полиэфира; полиэйкозаметиленфталат плавится при 47°. Изменение температур перехода в вязко-жидкое состояние у полиэфиров фталевой кислоты имеет характер, аналогичный изменению температур плавления; минимальной температурой перехода в вязко-жидкое состояние обладает полиэфир декаметиленгликоля. Температура перехода в вязко-жидкое состояние у полипентаметиленфталата (—19°) несколько ниже температуры перехода полигексаметиленфталата (—14°), т. е. она не укладывается на кривую температур перехода полиэфиров четночленных гликолей. Сопоставление температур перехода в вязко-жидкое и текучее состояния у полиэфиров фталевой кислоты показывает, что между ними имеется значительный интервал, достигающий, например у поли-

эфира гексаметиленгликоля 16°, у пентаметиленгликоля 24° и т. д., что указывает на значительную аморфность данных полимеров.

Введение в молекулу гликоля простой эфирной связи вызывает заметное изменение свойств получаемых полиэфиров фталевой кислоты. Так, полиэфиры фталевой кислоты с диэтиленгликолем и триэтиленгликолем представляют собой при обычной температуре жидкие вещества, в то время как полиэтиленфталат плавится при 63°. Понижение температуры плавления вызывает и введение в молекулу гликоля боковой метильной группы: так, полиэфир пропандиола-1,2 плавится при 45°. Сопоставление свойств полиэфиров терефталевой, изофталевой и фталевой кислот показывает, что они значительно отличаются друг от друга. Наибольшими температурами плавления обладают полиэфиры терефталевой кислоты, затем уже полиэфиры *i*-фталевой и наименьшими — фталевой. Большинство полиэфиров терефталевой кислоты и полиметиленовых гликолей представляет собой кристаллические вещества, в то время как среди соответствующих полиэфиров *i*-фталевой и фталевой кислот имеются уже и каучукоподобные (например, полипентаметиленизофталат, политетраметиленфталат) и даже жидкие вещества (полидекаметиленфталат, полигексаметиленфталат). Полиэфиры терефталевой кислоты обладают гораздо меньшей растворимостью в бензоле и спирте, чем соответствующие полиэфиры *i*-фталевой и фталевой кислот.

Таблица 4

Температура плавления некоторых сложных эфиров изомерных фталевых кислот

Наименование эфира	Кислота		
	терефталевая	*i*-фталевая	фталевая
Монометиловый	230	193	82,5
Моноэтиловый	165	115	2
Монопропиловый	127	—	54
Монобутиловый	122	—	73
Диметиловый	140	67	4
Диэтиловый	43	11,5	—
Дипропиловый	31	—	—
Дибутиловый	16	—	—
Дицетиловый	—	—	42
Димирициловый	—	—	79
Дифениловый	191	120	73
Дибензиловый	—	—	42

Для понимания причин различия в свойствах в рядах полиэфиров терефталевой, *i*-фталевой, фталевой кислот следует учитывать особенности структуры полимерных цепей этих полиэфиров. Характерным для полиэфиров фталевых кислот, в отличие от полиэфиров алифатических кислот, является то, что в их полимерной цепи, кроме групп —CO—, —O—, $—CH_2—$, —CH—, содержится еще ароматическое ядро. Однако это ароматическое ядро в полиэфирах терефталевой, *i*-фталевой, фталевой кислот неравноценно. На примере низкомолекулярных сложных эфиров изомерных фталевых кислот можно видеть, что наиболее высокими температурами плавления обладают пара-изомеры, меньшими — мета-изомеры и наименьшими орто-изомеры. В табл. 4 приведены некоторые данные о температурах плавления сложных эфиров изомерных фталевых кислот. Различие в температурах плавления, как эфиров, так и полиэфиров фталевых кислот, очевидно, связано с различной степенью симметрии их молекулы, а следовательно, с более или менее плотной упаковкой молекул в кристалл. Действительно, если мы изобразим изомерные фталевые кислоты графически:

p-изомер *m*-изомер *o*-изомер

то можно видеть, что наибольшей симметрией в отношении указанной оси будет обладать терефталевая кислота, наименьшей *o*-фталевая, т. е. в случае эфиров и полиэфиров терефталевой кислоты возможна более плотная

упаковка полимерных цепей, а следовательно, и большая упорядоченность макромолекул, что и проявляется в таких свойствах полиэфиров, как их температуры плавления, температуры перехода в вязко-жидкое состояние, растворимости и т. д.

Сопоставление температур плавления полиэфиров терефталевой, *i*-фталевой, фталевой кислот с температурами плавления соответствующих полиэфиров алифатических кислот: адипиновой, глутаровой, янтарной, приведенных в табл. 5, показывает, что температуры плавления поли-

Таблица 5

Температуры плавления полиэфиров изомерных фталевых кислот, адипиновой, глутаровой, янтарной кислот

Наименование гликоля	Кислота					
	терефталевая	адипиновая	*i*-фталевая	глутаровая	фталевая	янтарная
Этиленгликоль	256	47	103	—19	63	102
Пентандиол-1,5	134	36	76	22	6	32
Гександиол-1,6	148	55	75	28	0	52
Декандиол-1,10	123	70	34	55	—27	71
Эйкозандиол-1,20	108	85	47	77	47	86
Пропандиол-1,2	106	—25	80	—25	45	—2
Бутандиол-1,3	82	—36	50	—36	—8	—15
Диэтиленгликоль	65	—29	55	—30	10	—11
Триэтиленгликоль	60	—39	60	—36	—8	—24

эфиров адипиновой кислоты значительно ниже температур плавления соответствующих полиэфиров терефталевой кислоты. Полиэфиры янтарной кислоты и полиметиленгликолей плавятся выше соответствующих полиэфиров фталевой кислоты. Полиэфиры *i*-фталевой кислоты плавятся выше полиэфиров глутаровой кислоты, вплоть до полиэфира декаметиленгликоля, начиная с которого, полиэфиры глутаровой кислоты имеют более высокие температуры плавления. Таким образом, введение в молекулу полиэфира ароматического кольца не всегда сопровождается увеличением температуры плавления полимера, а лишь в определенных случаях.

Более высокие температуры плавления полиэфиров терефталевой кислоты, по сравнению с полиэфирами адипиновой, связаны с большей симметричностью макромолекулы полиэтилентерефталата, в которой имеется четыре типа групп: —⟨бензольное кольцо⟩—, —CO—, —O—, —CH_2— . По-видимому, здесь имеет место более плотная упаковка макромолекул, вызываемая или более сильным межцепным взаимодействием за счет благоприятного сочетания карбонильной группы с бензольным ядром, или большей жесткостью полимерной цепи из-за наличия в ней *p*-фениленовых звеньев. Более высокие температуры плавления полиэфиров янтарной кислоты по сравнению с соответствующими полиэфирами фталевой кислоты можно объяснить нарушением плотности упаковки полимерных цепей за счет несимметричного строения самой фталевой кислоты. Этим обстоятельством можно объяснить и тот факт, что введение в молекулу полиэфира янтарной кислоты боковой метильной группы (полиэфиры пропиленгликоля и бутандиола-1,3) приводит к более резкому падению температуры плавления по сравнению с соответствующими полиэфирами фталевой кислоты, у которой плотность упаковки уже нарушена. Уменьшение температур плавления полиэфиров терефталевой кислоты по мере роста метиленовой цепочки в гликоле, свойственное также и низкомолекулярным сложным эфирам (табл. 4), объясняется увеличением гибкости полимерной цепи за счет уменьшения в ней удельного веса *p*-фениленовых связей.

У полиэфиров *i*-фталевой и фталевой кислот уничтожение действия ароматического ядра и карбонильной группы происходит быстрее, чем в случае полиэфиров терефталевой кислоты. Этим и объясняется то, что, начиная с полиэфира декаметиленгликоля, наблюдается увеличение температур плавления полиэфиров этих кислот, что происходит за счет увеличения жесткости полимерной цепи, вызываемое накоплением в полимерной молекуле метиленовых групп. Более низкие температуры плавления и температуры перехода в вязко-жидкое состояние у полиэфиров изомерных фталевых кислот с пентаметиленгликолем не представляют собой исключения, так как подобное явление наблюдается и у полиэфиров алифатических дикарбоновых кислот [7] и связано с наличием в молекуле пентаметиленгликоля нечетного количества метиленовых групп.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы полиэфиры терефталевой, *i*-фталевой, фталевой кислот и различных гликолей общей формулы $HO(CH_2)_nOH$, а также диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пропиленгликоля, бутандиола-1,3.
2. Обсужден вопрос о влиянии строения исходных веществ на свойства полученных из них полиэфиров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ДАН 89, 1017 (1953).
2. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 1122.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, ДАН 94, 61 (1954).
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1089.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1097.
6. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ 26, 539 (1956).
7. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ 26, 544 (1956).
8. R. Hill, E. E. Walker, J. Pol. Sci. 3, 609 (1948).
9. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Усп. хим. 23, 314 (1954).
10. O. Edgar, R. Hill, J. Pol. Sci. 8, 1 (1952).
11. H. Batzer, G. Fritz, Makromol. Chem. 14, 179 (1954).
12. H. Batzer, G. Fritz, Makromol. Chem. 11, 85 (1953).
13. E. F. Izard, J. Pol. Sci. 9, 35 (1952).
14. В. В. Коршак и Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 526.
15. I. R. Whinfield, I. T. Dickson, Ам. пат. 2465319; С. А. 43, 4896 (1949).
16. E. F. Izard, J. Pol. Sci. 8, 503 (1952).
17. M. Tsuruta, V. Kuroki, F. Kobajascki, Chem. High. Pol. 6, 505 (1949).
18. H. Bunn, Ind. Eng. Chem. 44, 2128 (1952).
19. R. A. Hudson, Brit. Plastics 26, 6 (1953).
20. O. Edgar, E. Ellery, J. Chem. Soc. 1952, 2633.
21. J. R. Whinfield, Endevaour 11, N 41, 29 (1952).
22. I. T. Dickson, Ам. пат. 2465150; С. А. 33, 4897 (1949).
23. F. G. Lum, E. F. Carlston, Ind. Eng. Chem. 44, 1595 (1952).
24. W. Carothers, Chem. Rev. 8, 353 (1931).
25. П. И. Зейдлер, Е. Е. Школьман, ЖПХ 26, 410 (1953).
26. W. H. Carothers, J. A. Arvin, J. Am. Chem. Soc. 51, 2560 (1929).
27. С. С. Альтман и В. В. Кедринский, сб. «Материалы по крекингу и химии переработки его продуктов», в. 3. 1936, стр. 364.
28. В. В. Коршак и Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 526.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА и В. М. БЕЛЯКОВ

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛИЭФИРЫ ИЗОМЕРНЫХ ДИФЕНИЛДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В предыдущем сообщении [1] нами были рассмотрены полиэфиры изомерных фталевых кислот с различными гликолями. Было показано, что физические свойства этих полиэфиров существенно зависят как от строения ароматической кислоты, так и от строения алифатического гликоля. Более высокие значения температур плавления полиэфиров терефталевой кислоты по сравнению с полиэфирами *i*-фталевой и фталевой кислот были объяснены большой симметрией молекулы в случае полиэфиров терефталевой кислоты. Было также подчеркнуто, что наличие в полиэфирной цепи ароматического ядра не всегда приводит к повышению температуры плавления полиэфира по сравнению с алифатическими полиэфирами. Так, например, полиэфиры янтарной кислоты плавятся выше соответствующих полиэфиров полиметиленгликолей и фталевой кислоты, несмотря на то, что последние содержат в своей цепи остатки ароматической дикарбоновой кислоты.

Представляло интерес продолжить это исследование на примере полиэфиров других ароматических дикарбоновых кислот с тем, чтобы иметь более детальное представление о влиянии на физические свойства полиэфиров симметрии полимерной цепи и наличия в ней ароматических ядер. Наиболее подходящими объектами для этой цели мы сочли полиэфиры изомерных ароматических кислот, содержащих в своей молекуле два ароматических ядра, а именно, полиэфиры дифеновой, *p*, *p'*-дифенилдикарбоновой, *m*, *m'*-дифенилдикарбоновой кислот. Были получены полиэфиры этих кислот со следующими гликолями: пропиленгликолем, бутандиолом-1,3, диэтиленгликолем, триэтиленгликолем, а также гликолями общей формулы $HO(CH_2)_n OH$, где $n = 2—6,8,20$. Большинство из этих полиэфиров было получено и исследовано впервые. В литературе имеются лишь краткие сведения о полиэфирах дифеновой кислоты с этилен- и диэтиленгликолями [2]; *p*, *p'*-дифенилдикарбоновой кислоты с этиленгликолем [2—4], тетраметиленгликолем [3], гексаметиленгликолем [4], диэтиленгликолем [2]; указание на аморфность полиэфира *m*, *m'*-дифенилдикарбоновой кислоты с этиленгликолем [4].

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

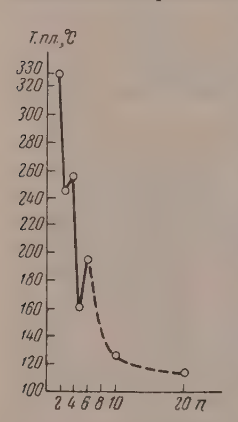
В табл. 1 приведены данные, полученные нами при исследовании полиэфиров *p*, *p'*-дифенилдикарбоновой кислоты и алифатических гликолей различного строения. Из них, а также из графического изображения изменения температур плавления полиэфиров гликолей полиметиленового ряда, представленного на фигуре 1, можно видеть, что по мере роста метиленовой цепочки в исходном четночленном гликоле температуры плавления полиэфиров постепенно уменьшаются от 330° для полиэфира этиленгликоля до 112° —для полиэфира эйкозаметиленгликоля. Полиэфиры нечетночленных полиметиленгликолей плавятся ниже полиэфиров соседних четночленных. Так, температура плавления полиэфира *p*, *p'*-дифенилдикарбоновой

Таблица 1

Полиэфиры p, p'-дифенилдикарбоновой кислоты

№ по пор.	Наименование гликоля	Температура плавления в °C	Растворимость в г/л		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле
			в спирте	в бензоле	
1	Этиленгликоль	330÷333	0	0	—
2	Триметиленгликоль	246÷249	—	—	0,13
3	Тетраметиленгликоль	255÷260	—	—	—
4	Пентаметиленгликоль	160÷170	0,9	3,3	0,15
5	Гексаметиленгликоль	195÷200	—	—	0,08
6	Декаметиленгликоль	126÷132	—	—	0,06
7	Эйкозаметиленгликоль	112÷115	—	—	0,07
8	Диэтиленгликоль	117÷119	2,3	5,5	0,05
9	Триэтиленгликоль	86÷ 93	—	—	0,05
10	Пропиленгликоль	130÷140	3,3	5,3	0,05
11	Бутандиол-1,3	125÷135	—	—	0,05

кислоты с триметиленгликолем равна 246°, в то время как полиэфир этиленгликоля плавится при 330°, а тетраметиленгликоля — при 255°. Изменение строения исходного гликоля, как то: введение в молекулу полиметиленового гликоля боковой метильной группы или простой эфирной связи приводит к значительному уменьшению температур плавления полиэфиров, получаемых из таких гликолей. Так, полиэфир p, p'-дифенилдикарбоновой кислоты с пропиленгликолем плавится при 130°, с диэтиленгликолем — при 117°, в то время как с этиленгликолем — при 330°, с пентаметиленгликолем — при 160°. Для полиэфиров p, p'-дифенилдикарбоновой кислоты характерна крайне незначительная растворимость в таких органических растворителях, как бензол и этиловый спирт. Особенно плохой растворимостью отличаются полиэфиры первых четночленных полиметиленгликолей: этиленгликоля и тетраметиленгликоля, которые не удалось растворить даже в крезоле.



Фиг. 1. Изменение температур плавления полиэфиров p, p'-дифенилдикарбоновой кислоты в зависимости от числа атомов углерода в молекуле гликоля (n)

Сопоставляя температуры плавления полиэфиров m, m'-дифенилдикарбоновой кислоты и полиметиленгликолей, данные о которых приведены в табл. 2, можно сделать заключение, что в случае полиэфиров этой кислоты увеличение в исходном гликоле числа метиленовых групп вплоть до 6 сопровождается уменьшением температуры плавления полиэфиров от 119° для полиэфира этиленгликоля до 52° — для полиэфира гексаметиленгликоля. Однако дальнейшее увеличение числа метиленовых групп до 10 у полиэфира декаметиленгликоля и до 20 у полиэфира эйкозаметиленгликоля вызывает возрастание температур плавления полиэфира по сравнению с полиэфиром гексаметиленгликоля. Характерным для полиэфиров m,m'-дифенилдикарбоновой кислоты является отсутствие влияния «фактора четности», т. е. наличия более низких температур плавления у полиэфиров нечетночленных гликолей, по сравнению с соседними четночленными, а также и то, что изменение структуры гликоля не сказывается в такой степени на свойствах, как это имело место в случае полиэфиров p,p'-дифенилдикарбоновой кислоты или полиэфиров алифатических дикарбоновых кислот. Изменение температуры перехода в вязко-жидкое и теку-

Таблица 2

Полиэфиры *m, m'*-дифенилдикарбоновой кислоты

№ по пор.	Наименование гликоля	Температура в °С			Растворимость в г/л		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле
		плавления	перехода в вязко-жидкое состояние	текучести	в спирте	в бензоле	
1	Этиленгликоль	119÷122	—	100	0	2,0	0,109
2	Триметиленгликоль	76÷78	49	67	—	—	0,04
3	Тетраметиленгликоль	62÷66	30	79	—	—	0,06
4	Пентаметиленгликоль	57÷60	30	42	—	16	0,086
5	Гексаметиленгликоль	52÷56	25	39	—	—	0,094
6	Декаметиленгликоль	86÷90	86	96	—	—	0,079
7	Эйкозаметиленгликоль	89÷91	87	96	—	—	0,079
8	Диэтиленгликоль	69÷75	42	63	1	44,5	0,11
9	Триэтиленгликоль	43÷46	18	36	—	—	0,105
10	Пропиленгликоль	93÷97	53	95	1,9	49,7	0,094
11	Бутандиол-1,3	85÷87	34	78	—	—	0,093

чее состояние у полиэфиров *m, m'*-дифенилдикарбоновой кислоты имеет характер, аналогичный изменению температур плавления: минимальной температурой перехода из исследованных полиэфиров полиметиленгликолей обладает полиэфир *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислоты с гексаметиленгликолем. Наиболее высокие температуры перехода приходятся на полиэфиры декаметиленгликоля и эйкозаметиленгликоля. Для этих полиэфиров характерным является также и то, что они обладают меньшей разностью между температурами перехода в вязко-жидкое и текучее состояние, что указывает на меньшую степень их аморфности. Из всех исследованных полиэфиров *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислоты только полиэфиры декаметиленгликоля и эйкозаметиленгликоля были непрозрачными веществами.

Таблица 3

Полиэфиры дифеновой кислоты

№ по пор.	Наименование гликоля	Температура в °С			Растворимость в г/л		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле
		плавления	перехода в вязко-жидкое состояние	текучести	в спирте	в бензоле	
1	Этиленгликоль	96÷98	50	88	1,6	>50	0,10
2	Триметиленгликоль	70÷78	47	60	—	—	0,08
3	Тетраметиленгликоль	34÷36	24	33	—	—	0,08
4	Пентаметиленгликоль	8÷13	—11	8	6,1	>50	0,06
5	Гексаметиленгликоль	4÷9	—	—	—	—	0,08
6	Декаметиленгликоль	—7÷—3	—	—	—	—	0,10
7	Эйкозаметиленгликоль	—18÷—16	—	—	—	—	0,08
8	Диэтиленгликоль	54÷59	38	51	2,5	>50	0,16
9	Триэтиленгликоль	38÷41	17	33	—	—	0,16
10	Пропиленгликоль	51÷55	24	36	25	>50	0,04
11	Бутандиол-1,3	36÷38	24	35	—	—	0,06

В табл. 3 приведены данные о полиэфирах дифеновой кислоты. Из них видно, что увеличение в исходном гликоле числа метиленовых групп приводит к уменьшению температур плавления полиэфиров. Так, например, полиэфир дифеновой кислоты с этиленгликолем представляет собой про-

зрачное твердое вещество с т. пл. 96°, в то время как полиэфир эйкозаметиленгликоля — жидкость с температурой плавления —18°. Зигзагообразный характер изменения температур плавления полиэфиров в зависимости от числа атомов углерода в гликоле у полиэфиров дифеновой кислоты отсутствует, что указывает на уничтожение для полиэфиров этой кислоты влияния фактора четности. Полиэфиры дифеновой кислоты с этиленгликолем, пропиленгликолем и диэтиленгликолем обладают хорошей растворимостью в бензоле и значительно меньшей — в спирте. Сопоставление между собой полиэфиров *p,p'*-дифенилдикарбоновой, *m,m'*-дифенилдикарбоновой и дифеновой кислот показывает, что они значительно отличаются друг от друга. В то время как полиэфиры *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты представляют собой твердые непрозрачные вещества, большинство полиэфиров *m,m'*-дифенилкарбоновой кислоты прозрачно; среди же полиэфиров дифеновой кислоты есть даже и жидкие полимеры. Наиболее высокими температурами плавления обладают полиэфиры *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты, затем идут полиэфиры *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислоты и, наконец, наименьшими — дифеновой кислоты. Полиэфирам *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты свойственна меньшая растворимость, а полиэфирам дифеновой — наибольшая.

У полиэфиров *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты изменение структуры гликоля весьма резко сказывается на свойствах получаемых полимеров. В случае же полиэфиров двух других изомерных кислот это влияние не столь резко.

Таким образом, у полиэфиров симметричных изомерных диароматических кислот имеет место сохранение той же закономерности, что и в случае полиэфиров изомерных фталевых кислот. Наиболее высокие температуры плавления, меньшую растворимость полиэфиров *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты можно объяснить, как и в случае полиэфиров терефталевой кислоты, большей степенью симметрии молекулы *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты по сравнению с *m,m'*- и *o,o'*-изомерами. Влияние большей степени симметрии молекулы *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты проявляется не только в высоких температурах плавления полиэфиров, полученных из нее, но сказывается даже и на температурах плавления низкомолекулярных сложных эфиров. Так, диметиловый эфир *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты плавится при 214°, в то время как эфир *m,m'*-кислоты — при 102°, а эфир дифеновой кислоты — при 74°.

Таблица 4

Температура плавления полиэфиров *p, p'*-дифенилдикарбоновой (I), терефталевой (II) и себациновой (III) кислот

Наименование гликоля	Кислота		
	(I)	(II)	(III)
Этиленгликоль	330	256	74
Триметиленгликоль	246	217	49
Тетраметиленгликоль	255	222	64
Пентаметиленгликоль	160	134	53
Гексаметиленгликоль	195	148	65
Декаметиленгликоль	126	123	71
Эйкозаметиленгликоль	112	108	87
Пропиленгликоль	130	106	—34
Бутандиол-1,3 . .	125	82	—44
Диэтиленгликоль	117	65	44
Триэтиленгликоль	86	60	28

Нарушение плотности упаковки полимерных цепей в случае полиэфиров дифеновой и *m,m'*-дифенилдикарбоновых кислот благодаря меньшей симметрии их молекул по сравнению с полиэфирами *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты проявляется и в изменении такого свойства полимера, как его способность к кристаллизации. Большинство из исследованных полиэфиров дифеновой и *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислот представляют собой прозрачные, аморфные вещества; из 11 полиэфиров *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислоты только два — полиэфир декаметиленгликоля и эйкозаметиленгликоля — были непрозрачны. Для выяснения влияния

на свойства полиэфиров ароматических ядер представляло интерес сопоставить между собой полиэфиры изомерных фталевых, дифенилдикарбоновых кислот, а также алифатических дикарбоновых кислот, содержащих в своей цепи то же число атомов углерода, что и между карбоксильными группами в двухядерной ароматической кислоте. В табл. 4 приведены температуры плавления полиэфиров p,p'-дифенилдикарбоновой, терефталевой и себациновой кислот. Из них видно, что введение в молекулу ароматической дикарбоновой кислоты второго ароматического ядра вызывает увеличение температур плавления полиэфиров. Наибольшая разница в температурах плавления приходится на полиэфиры двух первых ароматических кислот с этиленгликолем и составляет 74°. По мере роста метиленовой цепочки в исходном гликоле эта разность уменьшается и у длинноцепных полиметиленгликолей (декаметиленгликоля, эйкозаметиленгликоля) составляет всего лишь 3°. Температуры плавления полиэфиров себациновой кислоты еще ниже температур плавления соответствующих полиэфиров p,p'-дифенилдикарбоновой кислоты. Таким образом, в этом случае замена метиленовой цепочки себациновой кислоты ароматическим ядром, а также увеличение числа ароматических ядер способствуют увеличению температуры плавления полиэфиров.

Таблица 5

Температуры плавления полиэфиров m, m'-дифенилдикарбоновой (I), изофталевой (II) и пробковой (III) кислот

Наименование гликоля	Кислота		
	(I)	(II)	(III)
Этиленгликоль	119	103	63
Триметиленгликоль	76	92	44
Тетраметиленгликоль	62	88	—
Пентаметиленгликоль	58	76	43
Гексаметиленгликоль	52	75	61
Декаметиленгликоль	86	34	70
Эйкозаметиленгликоль	89	47	86
Пропиленгликоль	93	80	—41
Бутандиол-1,3	85	50	—
Диэтиленгликоль	69	55	28

Сопоставление температур плавления полиэфиров m,m'-дифенилдикарбоновой кислоты и изофталевой кислоты, данные о которых приведены в табл. 5, показывает, что, несмотря на наличие в молекуле m,m'-дифенилдикарбоновой кислоты двух ароматических ядер, температуры плавления ее полиэфиров с три-, тетра-, пента- и гексаметиленгликолями ниже температур плавления соответствующих полиэфиров изофталевой кислоты. Так же, как и в предыдущем случае, температуры плавления полиэфиров пробковой кислоты ниже, чем у m,m'-дифенилдикарбоновой, за исключением полиэфиров пробковой кислоты с гексаметиленгликолем. Полиэфиры пробковой кислоты с дека- и эйкозаметиленгликолями плавятся выше, чем соответствующие полиэфиры изофталевой кислоты. Полиэфиры дифеновой кислоты (табл. 6) за исключением полиэфира эйкозаметиленгликоля, плавятся выше соответствующих

Таблица 6

Температуры плавления полиэфиров дифеновой (I), ортофталевой (II) и адипиновой (III) кислот

Наименование гликоля	Кислота		
	(I)	(II)	(III)
Этиленгликоль	96	63	47
Триметиленгликоль	70	—	36
Тетраметиленгликоль	34	17	57
Пентаметиленгликоль	8	6	36
Гексаметиленгликоль	4	0	55
Декаметиленгликоль	— 7	—27	70
Эйкозаметиленгликоль	—18	47	85
Пропиленгликоль	51	45	—25
Бутандиол-1,3	36	— 8	—36
Диэтиленгликоль	54	10	—29
Триэтиленгликоль	38	— 8	—39

полиэфиров фталевой кислоты. Сопоставление температур плавления полиэфиров дифеновой кислоты и полиметиленгликолей с соответствующими полиэфирами адипиновой кислоты показывает, что замена метиленовой цепочки адипиновой кислоты двумя ароматическими ядрами вызывает увеличение температуры плавления только у полиэфиров первых гликолей, а именно, у полиэфиров этиленгликоля и триметиленгликоля. Остальные полиэфиры адипиновой кислоты плавятся выше соответствующих полиэфиров дифеновой кислоты.

Из сказанного выше можно заключить, что не всегда замена метиленовых групп алифатической дикарбоновой кислоты на ароматические ядра, а также и увеличение числа ароматических ядер способствует увеличению температуры плавления полиэфира. Полимерные цепи полиэфиров ароматических дикарбоновых кислот состоят из различных групп: —CH_2—, —O—, —CO—, —C_6H_4—, которые по-разному влияют на температуры плавления соединений, содержащих эти группы. Влияние на температуру плавления групп: —CH_2—, —CO—, —O— было подробно рассмотрено нами ранее на примере алифатических полиэфиров [5—7]. Роль же ароматического ядра в цепи полиэфира двояка. В некоторых случаях его присутствие способствует увеличению температуры плавления полиэфира, в других, наоборот, уменьшает ее.

Обобщая данные, полученные нами при исследовании полиэфиров изомерных ароматических кислот с одним и двумя ядрами в молекуле, мы можем подчеркнуть следующее. В том случае, когда полиэфир получен из симметрично построенной ароматической дикарбоновой кислоты, наличие в молекуле полиэфира ароматического ядра способствует увеличению его температуры плавления по сравнению с соответствующим полиэфиром алифатической дикарбоновой кислоты; температура плавления полиэфира будет возрастать и с увеличением числа ароматических ядер в молекуле кислоты

Закономерности изменения температур плавления в зависимости от строения гликоля будут аналогичны тем, которые имеют место в ряду полиэфиров алифатических дикарбоновых кислот с тем же числом атомов углерода между карбоксильными группами: полиэфиры четночленных гликолей будут плавиться выше полиэфиров соседних нечетночленных гликолей; введение в молекулу гликоля боковой метильной группы, так же как и простой эфирной связи, будет заметно снижать температуру плавления полиэфира. Картина меняется при применении для получения полиэфира ароматической дикарбоновой кислоты, карбоксильные группы в которой находятся не в пара-, а в орто- или мета-положении. В этом случае сам по себе факт наличия в полимерной цепи ароматического ядра не всегда достаточен для получения более высокоплавкого полиэфира по сравнению с полиэфиром алифатической дикарбоновой кислоты. Не всегда возрастает температура плавления и при увеличении числа ароматических ядер в молекуле кислоты с одного до двух.

Понижение температуры плавления полиэфира при замене в алифатической кислоте метиленовых групп ароматическим ядром в этом случае может быть объяснено нарушением плотности упаковки полимерной цепи за счет возникающей несимметричности макромолекулы. Чем более несимметрична полимерная цепь, тем ниже температура плавления полимера. Доказательством этого является понижение температур плавления полиэфиров при переходе от полиэфиров терефталевой кислоты к полиэфирам *i*-фталевой и затем фталевой кислот; при переходе от полиэфиров *p*,*p*'-дифенилдикарбоновой кислоты к полиэфирам *m*,*m*'-дифенилдикарбоновой и дифеновой кислот. Большое влияние степени симметрии полимерной цепи проявляется в том, что некоторые полиэфиры *m*,*m*'-дифенилдикарбоновой кислоты плавятся ниже соответствующих полиэфиров изофталевой кислоты. Полиэфиры *m*,*m*'-дифенилдикарбоновой кислоты имеют более симметричную структуру, чем полиэфиры дифеновой кислоты, однако они менее сим-

метричны, чем полиэфиры изофталевой кислоты. В случае полиэфиров m,m'-дифенилдикарбоновой кислоты для объяснения изменения в температурах плавления необходимо учитывать два фактора: 1) увеличение в молекуле дикарбоновой кислоты числа ароматических групп, что должно увеличить температуру плавления (диметиловый эфир изофталевой кислоты плавится при 67°, а m,m'-дифенилдикарбоновой — при 102°); 2) уменьшение симметрии макромолекулы по сравнению с полиэфирной цепью из изофталевой кислоты, что должно привести к уменьшению температуры плавления.

У полиэфира m,m'-дифенилдикарбоновой кислоты с этиленгликолем преобладающим будет первый фактор, поскольку метиленовая цепочка в исходном гликоле невелика, а удельный вес ароматического ядра в полимерной цепи велик. Дальнейшее увеличение числа атомов углерода в молекуле гликоля приводит к преобладанию второго фактора, когда в большей степени проявляется несимметричность молекулы в отношении плоской зигзагообразной полиметиленовой цепи. Поэтому-то полиэфиры m,m'-дифенилдикарбоновой кислоты с три-, тетра-, пента-, гексаметиленгликолями плавятся ниже соответствующих полиэфиров изофталевой кислоты. В случае полиэфиров ортофталевой кислоты молекула уже настолько несимметрична, что введение в остаток кислоты второго ароматического ядра не оказывает заметного влияния на изменение плотности упаковки полимерных цепей. Поэтому преобладающим влиянием для полиэфиров этой кислоты будет увеличение концентрации ароматических ядер, что и приводит к увеличению температуры плавления по сравнению с полиэфирами фталевой кислоты. Влияние несимметричности полимерной цепи, зависящей от строения ароматической дикарбоновой кислоты, имеющей карбоксильные группы в орто- и мета-положении, является преобладающим и настолько велико, что подавляет влияние на свойства полиэфира видоизменения строения гликоля, что проявляется в отсутствии фактора четности, в незначительном изменении температур плавления полиэфиров гликолей, содержащих в своей молекуле боковые метильные группы, простую эфирную связь, по сравнению с полиэфирами полиметиленгликолей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение исходных продуктов

1. Д и ф е н о в а я к и с л о т а и е е д и м е т и л о в ы й э ф и р. Дифеновая кислота была получена из антраниловой кислоты по методу Аткинсона и Лоулера [8]. Выход дифеновой кислоты составлял 72% от теорет., т. пл. 225—228°, что соответствует литературным данным [8]. Диметиловый эфир дифеновой кислоты был получен этерификацией дифеновой кислоты метанолом, взятым в 15-кратном избытке, в присутствии хлористого водорода. Выход диметилового эфира: ~80% от теорет.; т. пл. 73—74°, что соответствует данным, приведенным в литературе [9].

2. m,m' и p,p' - Д и ф е н и л д и к а р б о н о в ы е к и с л о т ы. Синтез m,m',-p,p'-дифенилдикарбоновых кислот был осуществлен по следующей схеме:

$$CH_3C_6H_4{-}NH_2 \rightarrow CH_3C_6H_4{-}N_2OSO_3H \rightarrow CH_3C_6H_4{-}Br \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3C_6H_4{-}MgBr \rightarrow CH_3C_6H_4{-}C_6H_4CH_3 \rightarrow HOOC{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}COOH$$

(аналогично была получена и p,p'-дифенилдикарбоновая кислота, исходя из p-толуидина).

а) *m*- и *p*-Бромтолуол. *m* и *p*-бромтолуолы были синтезированы из *m*- и *p*-толуидинов по методу Бигелова [10], предложенному для получения *p*-бромтолуола. Выход *m*-бромтолуола составлял 53—56% от теорет.; т. кип. 49—51° (~2—3 *мм*) или 184° при обычном давлении [по литературным данным т. кип. 180—183° (750 *мм*)] [11]. Выход *p*-бромтолуола был равен 77—82% от теорет.; т. пл. 25—26°, что соответствует литературным данным [10].

б) *m,m'*- и *p,p'*-Дитолил. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, вносили 12,9 *г* магниевой стружки и 1/3—1/4 часть раствора 91 *г* *m*-бромтолуола в 240 *мл* абсолютного серного эфира (для активирования реакции до приливания эфирного раствора к магниевой стружке добавляли кристаллик йода и возгоняли его; или же после прибавления 1/3 части эфирного раствора добавляли 1—2 *мл* йодистого метила). Оставшуюся часть эфирного раствора *m*-бромтолуола прикапывали по мере прохождения реакции. По окончанию прикапывания реакционную смесь нагревали ~2 *ч* на водяной бане. Полученный таким образом эфирный раствор магнийорганического соединения осторожно прикапывали, при перемешивании, к эфирному раствору безводной хлорной меди (72 *г* $CuCl_2$ в 240 *мл* серного эфира), охлаждаемому до —6÷—12°. По окончании прикапывания реакционную смесь нагревали час на водяной бане, охлаждали до комнатной температуры и осторожно разлагали водой и разбавленной соляной (1 : 1) кислотой. Эфирный слой отделяли, промывали соляной кислотой, аммиаком, водой. Эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 118—120° (~2—3 *мм*) или при 287° при атмосферном давлении [по литературным данным т. кип. 286° (716 *мм*)] [12]. Выход *m,m'*-дитолила 49,5% от теорет. *p,p'*-Дитолил получали из *p*-бромтолуола по прописи Сакеллариоса и Киримиса [13]. Очищали *p,p'*-дитолил перегонкой в вакууме; его т. кип. 145° (7 *мм*); выход ~50%; *p,p'*-дитолил плавился при 121°, что соответствует литературным данным [14].

в) *m,m'*-, *p,p'*-Дифенилдикарбоновые кислоты. *m,m'*-, *p,p'*-Дифенилдикарбоновые кислоты были получены окислением соответствующих дитолилов бихроматом калия в нейтральной среде в автоклаве под давлением (температура реакции 275°, продолжительность нагревания час):

$$CH_3C_6H_4C_6H_4CH_3 + 2K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow (C_6H_4COOK)_2 + K_2SO_4 + 2Cr_2O_3 + 4H_2O.$$

Выход *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислоты составлял 62—67%, т. пл. 345°. По литературным данным т. пл. 356° [15]. *p,p'*-Дифенилдикарбоновая кислота была получена с выходом 80% от теорет.

г) Диметиловый эфир *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислоты. Диметиловый эфир *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислоты получали этерификацией кислоты метиловым спиртом (на 10 *г* кислоты берется ~ 200—300 *мл* метанола) в присутствии хлористого водорода. Эфир очищали перегонкой в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 205—210° (3—5 *мм*). Выход эфира составлял 73—80%; т. пл. 102—103°, что соответствует литературным данным [15].

д) Диметиловый эфир *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты. Диметиловый эфир *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты получали через хлорангидрид *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты. Смесь 47 *г* кислоты, 146 *г* пятихлористого фосфора, 92 *г* хлорокиси фосфора кипятили 20 *ч* в колбе с обратным холодильником. По окончании реакции из реакционной смеси отгоняли хлорокись фосфора и оставшийся хлорангидрид кислоты кипятили 20 *ч* с избытком метанола (700 *мл*). Диметиловый эфир *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты, выпавший при охлаждении реакционной массы, отфильтровывали и перекристаллизовывали из дихлорэтана. Выход эфира ~65%; т. пл. 213—214°, что соответствует литературным данным [16].

3. Гликоли. Гликоли, применяемые для получения полиэфиров,

были очищены перегонкой или перекристаллизацией и имели константы, хорошо согласующиеся с литературными данными.

Метод получения и исследования полиэфиров

Полиэфиры изомерных *o,o*-, *m,m'*-, *p,p'*-дифенилдикарбоновых кислот были получены конденсацией диметиловых эфиров соответствующих кислот с гликолями в присутствии гидроокиси лития в качестве катализатора. Полиэфиры *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислоты получались по методике, описанной ранее [6]. Условия конденсации в случае полиэфиров дифеновой и *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислот были следующие: а) нагревание в токе азота: 2 *ч* при 170°, 10 *ч* при 180°, 2 *ч* при 190°, 2 *ч* при 200°, 0,5 *ч* при 220°, 1,5 *ч* при 250°; б) затем нагревание продолжено в вакууме ~2 *мм* в токе азота: 1 *ч* при 190°, 2 *ч* при 200°, 2 *ч* при 210°, 7 *ч* при 220°.

В случае полиэфиров *p,p'*-дифенилдикарбоновой кислоты с этиленгликолем и бутандиолом-1,4 условия проведения реакции несколько изменялись. Так, для получения полиэфира этиленгликоля реакционная смесь после нагревания в токе азота нагревалась в вакууме при температуре 355° 15 *мин*. При синтезе полиэфира тетраметиленгликоля нагревание в вакууме продолжалось 4 *ч* при температуре 270°. Исследование полиэфиров осуществлялось так же, как было описано ранее [17].

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Замятиной за любезное предоставление методики окисления *p,p'*-дитолила.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и исследованы полиэфиры *p,p'*-дифенилдикарбоновой *m,m'*-дифенилдикарбоновой и дифеновой кислот с алифатическими гликолями различного строения.
2. Обсужден вопрос о влиянии строения исходных веществ на свойства полученных полиэфиров.
3. Описан синтез *m,m*- и *p,p'*-дифенилдикарбоновых кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 728.
2. В. В. Коршак и Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 526.
3. E. F. Izard, J. Pol. Sci. **9**, 35 (1952).
4. R. Hill, E. E. Walker, J. Pol. Sci. **3**, 609 (1948).
5. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 1121.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 1090.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 1097.
8. E. R. Atkinson, H. J. Lawler, Синтезы органических препаратов, сб. 1, ИЛ, 1949, стр. 209.
9. D. Vorländer, F. Meyer, Ann. 320, 140 (1902).
10. L. A. Bigelow, Синтезы органических препаратов, сб. 1, ИЛ, 1949, стр. 137.
11. L. A. Bigelow, R. D. Johnson, L. T. Sandborn, Синтезы органических препаратов, сб. 1, ИЛ, 1949, стр. 135.
12. E. Stoll, Ber. **21**, 1096 (1888).
13. E. Sakellarios, Th. Kyrimis, Ber. **57**, 322 (1924).
14. O. Kruber, Ber. **65**, 1390 (1932).
15. F. Ullmann, Ann. **332**, 72 (1904).
16. W. Weiler, Ber. **32**, 1062 (1899).
17. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ **26**, 539 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 3. О ПОЛИЭФИРАХ β-МЕТИЛАДИПИНОВОЙ И β-(*p*-НИТРОФЕНИЛ)ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТ

В предыдущих сообщениях на примере полиэфиров пропиленгликоля [1] и бутандиола-1,3 [2] нами было рассмотрено влияние на свойства полиэфира боковой метильной группы в исходном гликоле. Представляло интерес выяснение действия бокового заместителя в том случае, когда он находится не в остатке гликоля, а в остатке дикарбоновой кислоты. С этой целью нами были синтезированы и исследованы полиэфиры β-метиладипиновой и β-(*p*-нитрофенил)глутаровой кислоты, т. е. кислот, в которых один из атомов водорода метиленовой группы заменен на метильную или соответственно на *p*-нитрофенильную группы. Получение и исследование полиэфиров указанных кислот осуществлялось нами по методике, описанной ранее [2,3].

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены результаты, полученные нами при изучении полиэфиров β-метиладипиновой кислоты и гликолей, общей формулы $HO(CH_2)_nOH$ с $n = 2$—6, 10, 20, пропиленгликоля, бутандиола-1,3, диэтиленгликоля,

Таблица 1

Полиэфиры β-метиладипиновой кислоты *

Наименование гликоля	Температура в °C			Растворимость в г/л		Мол. вес по вязкости ($K = 0{,}93 \cdot 10^{-4}$ для бензольного раствора)
	плавления	перехода в вязко-жидкое состояние	текучести	в спирте	в бензоле	
Этиленгликоль	—31÷—27	—46	—28	11,7	—	1200
Триметиленгликоль	—35÷—31	ниже —56	—	17	—	1290
Тетраметиленгликоль	—43÷—38	ниже —60	—47	24,7	0,5 г в 5 мл	1030
»	—43÷—38	—	—	9,9	—	4380
Пентаметиленгликоль	—46÷—42	ниже —60	—47	33	0,5 г в 5 мл	1200
»	—45÷—40	»	—41	13,8	—	5000
»	—45÷—41	»	—	16,2	—	3500
Гексаметиленгликоль	—47÷—42	ниже —50	—43	6,9	55,2	3700
Декаметиленгликоль	— 3÷— 2	2	8	4,3	0,5 г в 5 мл	5100
Эйкозаметиленгликоль	57÷60	64	65	0,7	48,1	7100
Пропиленгликоль	—25÷—21	ниже —40	—23	28,7	0,5 г в 5 мл	1940
Бутандиол-1,3	—34÷—30	—51	—37	51,5	То же	1840
Диэтиленгликоль	—29÷—24	ниже —50	—32	16,7	»	1790
Триэтиленгликоль	—42÷—38	ниже —58	—36	18,8	»	1730

* Все полиэфиры представляют собой жидкость за исключением полиэфира эйкозаметиленгликоля — твердого белого вещества.

триэтиленгликоля. Из сопоставления данных табл. 1 по изменению температур плавления полиэфиров различных полиметиленгликолей в зависимости от числа метиленовых групп в гликоле можно видеть, что температуры плавления полимеров изменяются по кривой с минимумом, приходящимся на полиэфир β-метиладипиновой кислоты с гексаметиленгликолем, температура плавления которого — 47°. Увеличение в гликоле числа метиленовых групп до 10 приводит к увеличению температуры плавления полиэфира; полидекаметилен (β-метиладипинат) плавится уже при —3°. Еще выше температура плавления полиэфира эйкозаметиленгликоля, который представляет собой твердое вещество, плавящееся при 57—60°. Температуры плавления полиэфиров тетраметиленгликоля, пентаметиленгликоля, гексаметиленгликоля мало отличаются друг от друга.

Таблица 2

Полиэфиры адипиновой кислоты

Наименование гликоля	Температура плавления в °С	Растворимость в спирте в г/л	Мол. вес
Этиленгликоль	47—52	11,5	2200
Триметиленгликоль	36—37	20,5	2100
Тетраметиленгликоль	57—60	3,5	3920
Пентаметиленгликоль	36—40	15,8	1880
Гексаметиленгликоль	55—58	8,8	3080
Декаметиленгликоль	70—74	—	3340
Эйкозаметиленгликоль	85—87	—	—
Пропиленгликоль	—25 — —20	33,4	1130
Бутандиол-1,3	—36 — —34	—	1500
Диэтиленгликоль	—29 — —24	11,3	3780
Триэтиленгликоль	—39 — —30	20,6	2650

В табл. 2 приведены данные о температурах плавления полиэфиров адипиновой кислоты и различных гликолей. Сопоставление данных табл. 1 и 2 позволяет видеть, что полиэфиры β-метиладипиновой кислоты значительно отличаются по своим температурам плавления от соответствующих полиэфиров адипиновой кислоты. Так, все полиэфиры адипиновой кислоты и полиметиленгликолей представляют собой твердые вещества, в то время как полиэфиры β-метиладипиновой кислоты, за исключением полиэфира эйкозаметиленгликоля, при обычной температуре жидкие вещества. Второе обстоятельство, которое вытекает из рассмотрения температур плавления полиэфиров этих кислот, заключается в том, что температуры плавления полиэфиров адапиновой кислоты и нечетночленных гликолей, как то: триметиленгликоля и пентаметиленгликоля, ниже температур плавления соседних полиэфиров четночленных гликолей. Следовательно, введение в молекулу адипиновой кислоты боковой метильной группы в β-положение к карбоксилу приводит к значительному изменению свойств, получаемых из этой кислоты полиэфиров. Так же, как и наличие боковой метильной группы в молекуле гликоля (например, полиэфиры пропиленгликоля), боковая метильная группа в адипиновой кислоте вызывает сильное уменьшение температур плавления полиэфиров. С другой стороны, наличие в дикарбоновой кислоте боковой метильной группы приводит к уничтожению фактора четности гликоля. Очевидно, сам факт наличия в полимерной цепи боковой метильной группы является сам по себе преобладающим над прочими влияниями.

Интересно также и то обстоятельство, что изменение структуры гликоля в случае полиэфира β-метиладипиновой кислоты не оказывает резкого влияния на изменение свойств этих полиэфиров. В то время как в случае полиэфиров адипиновой кислоты введение в молекулу гликоля боковой

метильной группы простой эфирной связи вызывает резкое уменьшение температур плавления полиэфира (полиэтиленадипинат плавится при 47°, полипропиленадипинат — при —25°, полиэфир диэтиленгликоля — при —29°), введение этих же групп в молекулу гликоля в случае полиэфиров β-метиладипиновой кислоты таким резким эффектом не сопровождается (температуры плавления полиэфиров β-метиладипиновой кислоты с пропиленгликолем, диэтиленгликолем мало отличаются от температуры плавления полиэфира этиленгликоля.) Вместе с тем, судя по температурам перехода в вязко-жидкое состояние, введение в цепь гликоля простой эфирной связи увеличивает несколько гибкость полиэфирной цепи, т. е. изменение структуры гликоля несколько сказывается на свойствах и в случае полиэфиров β-метиладипиновой кислоты.

Необходимо отметить, что при получении полиэфиров из β-метиладипиновой кислоты поликонденсация протекала для некоторых полиэфиров значительно труднее, чем в случае адипиновой кислоты, очевидно, наличие боковой метильной группы затрудняет реакцию. Результатом этого является то, что некоторые полиэфиры, полученные из β-метиладипиновой кислоты, имели невысокий молекулярный вес. В некоторых опытах с целью получения полиэфиров несколько большего молекулярного веса мы изменили условия реакции (соотношение исходных веществ, катализатор). Так, это имело место в случае полиэфиров пентаметиленгликоля и тетраметиленгликоля. Температуры плавления полимеров, молекулярные веса которых отличались от полученных в обычных условиях приблизительно в 4 раза, как показали наши опыты, незначительно отличаются от температур плавления полиэфиров более низкого молекулярного веса. Температуры перехода в вязко-жидкое состояние у полиэфиров β-метиладипиновой кислоты имеют довольно низкие значения.

Определение растворимости полиэфиров β-метиладипиновой кислоты в этиловом спирте и бензоле показало, что в бензоле данные полиэфиры обладают значительно лучшей растворимостью, чем в спирте. Так, навески большинства полиэфиров в 0,5 *г* полностью растворимы в 5 *мл* бензола; наименьшей растворимостью в спирте обладает полиэфир β-метиладипиновой кислоты с эйкозаметиленгликолем (0,75 *г/л*). Однако, говоря о растворимости, не следует забывать, что растворимость полиэфиров, как и других полимеров, в отличие от температур плавления, сильно зависит от молекулярного веса полимера. Тем не менее, сравнивая между собой растворимости в спирте полиэфиров этиленгликоля и триметиленгликоля, пентаметиленгликоля и тетраметиленгликоля, можно сказать, что полиэфиры нечетночленных гликолей обладают несколько лучшей растворимостью, чем полиэфиры соседних четночленных гликолей (молекулярные веса у этих полиэфиров сравнимы). Сравнение растворимости в спирте полиэфиров β-метиладипиновой кислоты и адипиновой показывает, что последние растворимы несколько лучше.

Мы получили четыре полиэфира β-(*p*-нитрофенил)глутаровой кислоты с этиленгликолем, пентаметиленгликолем, гексаметиленгликолем и эйкозаметиленгликолем. Полученные данные об этих полиэфирах приведены в табл. 3. Из них видно, что введение в молекулу глутаровой кислоты боковой *p*-нитрофенильной группы в β-положение к карбоксилу вызывает заметное изменение свойств полученных полиэфиров по сравнению с соответствующими полиэфирами глутаровой кислоты. Так, полиэфир β-(*p*-нитрофенил)глутаровой кислоты с этиленгликолем представляет собой твердое прозрачное вещество с температурой плавления 73°, в то время как полиэтиленглутарат — густая жидкость с температурой плавления —19°. Более высокие температуры плавления имеют и каучукоподобные полиэфиры β-(*p*-нитрофенил)глутаровой кислоты с пентаметиленгликолем и гексаметиленгликолем, по сравнению с соответствующими полиэфирами глутаровой кислоты. Увеличение температур плавления указанных полиэфиров β-(*p*-нитрофенил) глутаровой кислоты по срав-

Таблица 3

Полиэфиры β-(*p*-нитрофенил)глутаровой и глутаровой кислот

Наименование гликоля	Температура в °C: плавления (глутаровая кислота)	β-(*p*-нитрофенил) глутаровая кислота: плавления	перех. в вязко-жид. сост.	текучести	Мол. вес	Внешний вид полиэфиров β-(*p*-нитрофенил)глутаровой кислоты
Этиленгликоль	—19 ÷ —12	73—76	16	—	2300	Твердый, прозрачный, окрашенный
Пентаметиленгликоль	22÷25	—	9	37	3100	Каучукоподобен
Гексаметиленгликоль	28÷34	—	19	38	5200	»
Эйкозаметиленгликоль	77÷80	42—46	38	39	4900	Твердый, окрашенный

нению с полиэфирами глутаровой кислоты можно объяснить увеличением жесткости полимерной цепи у полиэфиров β-(*p*-нитрофенил)глутаровой кислоты за счет введения в нее сильно полярной *p*-нитрофенильной группы. Понижение же температур плавления полиэфиров β-(*p*-нитрофенил)глутаровой кислоты с пента-, гекса-, эйкозаметиленгликолями по сравнению с полиэфиром этиленгликоля, очевидно, связано с ослаблением действия *p*-нитрофенильной группы, с увеличением метиленовой цепочки в исходном гликоле, благодаря чему удельный вес *p*-нитрофенильной группы в полимерной цепи уменьшается. Основываясь на данных о температурах перехода в вязко-жидкое и текучее состояние, можно сказать, что полиэфиры β-(*p*-нитрофенил)глутаровой кислоты с первыми тремя гликолями обладают значительной аморфностью, которая уменьшается по мере роста метиленовой цепочки в исходном гликоле (об этом говорит уменьшение разности между температурой перехода в вязко-жидкое и текучее состояния). Полиэфир β-(*p*-нитрофенил)глутаровой кислоты с эйкозаметиленгликолем уже кристалличен.

Сопоставляя данные, полученные для полиэфиров β-метиладипиновой и β-(*p*-нитрофенил)глутаровой кислот, можно сказать, что не всегда введение боковой группы в молекулу исходной дикарбоновой кислоты должно привести к уменьшению температуры плавления ее полиэфира. Необходимо учитывать химическую природу этого бокового заместителя.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и исследованы полиэфиры β-метиладипиновой и β-(*p*-нитрофенил)глутаровой кислот.

2. На основании полученных данных обсужден вопрос о влиянии строения исходных веществ на свойства полученных из них полиэфиров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1097.
2. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ 26, 539 (1956)
3. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 1121.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 6

А. А. СТРЕПИХЕЕВ, *И. Л. КНУНЯНЦ*, *Н. С. НИКОЛАЕВА* и *Е. М. МОГИЛЕВСКИЙ*

О РАСТВОРЕНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЯХ

По вопросу о влиянии химического строения и молекулярного веса четвертичных аммониевых оснований на растворимость в них целлюлозы в литературе имеются противоречивые данные [1—4]. Несоответствие во взглядах авторов объясняется, по-видимому, тем, что последние для проведения исследований применяли целлюлозу с различной степенью деструкции и неодинаковой реакционной способностью. Следует отметить, что ни в одном из упомянутых исследований не приводится характеристика применяемой для растворения целлюлозы.

В связи с изучением растворимости целлюлозы в четвертичных аммониевых основаниях представляет также интерес выяснение влияния едких щелочей на указанный процесс. Этот вопрос в литературе до настоящего времени не затрагивался. Лишь в одном из старых патентов [5] отмечается, что в присутствии едкого натра растворимость целлюлозы в указанных основаниях значительно улучшается.

Для установления влияния химического строения основания на его способность растворять целлюлозу были проведены исследования по растворению одного и того же препарата целлюлозы в различных четвертичных аммониевых основаниях. Кроме того, исследовалась растворимость целлюлозы в одном основании (гидроокиси триэтилбензиламмония) в присутствии едких натра, кали и аммония. В качестве исходного целлюлозного материала применялась вискозная сульфитная целлюлоза со степенью полимеризации — 860 и содержанием α-целлюлозы 91,2%. Степень растворения целлюлозы определялась по показателю фильтруемости [6] полученного раствора. По аналогии с вискозными растворами для хорошо фильтруемых растворов показатель фильтруемости не должен превышать 100 *сек.*

Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2.

Приведенные данные показывают, что из исследованных оснований полностью растворяют целлюлозу только три: гидроокиси диметилфенилбензил-, триэтилбензил- и триэтилфурфуриламмония; четвертичные аммониевые основания, полностью растворяющие целлюлозу, имеют более высокий молекулярный вес по сравнению с гидроокисями, вызывающими лишь набухание целлюлозы; добавление к раствору четвертичного аммониевого основания едкого натра или кали вызывает резкое ухудшение растворимости целлюлозы; при наличии в растворе свыше 0,1% указанных щелочей имеет место лишь сильное набухание целлюлозы с образованием мутной массы; гидроокись аммония, находящаяся в растворе в сравнительно больших количествах, не оказывает влияния на растворимость целлюлозы.

Авторы [1—3], указывающие на возможность полного растворения целлюлозы в гидроокисях тетраэтил-, триметилфенил- и триметилбензиламмония, применяли, по-видимому, для своих исследований целлюлозу,

Таблица 1

Растворение целлюлозы в различных четвертичных аммониевых основаниях

№ по пор.	Четвертичное аммониевое основание	Молекулярный вес	Оптимальная концентрация основания в %	Температура в °С	Вязкость раствора в *сек*	Показатель фильтруемости в *сек*
1	$(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)NOH$	229	38—42	20	270	20—40
2	$(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)NOH$	209	32—34	20	250	20—35
3	$(C_2H_5)_3(C_4H_3OCH_2)NOH$	199	32—34	20	250	20—35
4	$(C_2H_5)_3(C_6H_5)NOH$	195	Водные растворы концентрации от 25 до 50% при температуре 20 и —5° вызывают лишь набухание целлюлозы с образованием мутной нефильтруемой массы			
5	$(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)NOH$	168				
6	$(CH_3)_3(C_6H_5)NOH$	153				
7	$(C_2H_5)_4NOH$	147				

Таблица 2

Влияние едких щелочей на растворимость целлюлозы в гидроокиси триэтилбензиламмония

№ по пор.	Содержание едких щелочей в растворе в %			Фильтруемость в *сек*	Вязкость в *сек*	Характеристика раствора
	NaOH	KOH	NH_4OH			
1	—	—	—	20—35	230	Прозрачный
2	0,05	—	—	100—130	240	»
3	0,1	—	—	Бесконечность	250	»
4	0,2	—	—	»	450	Мутная масса
5	0,3	—	—	»	690	» »
6	1,0	—	—	»	1200	» »
7	—	0,05	—	46—70	250	Прозрачный
8	—	0,1	—	500	260	»
9	—	0,2	—	Бесконечность	390	Мутная масса
10	—	0,3	—	»	520	» »
11	—	1,0	—	»	1070	» »
12	—	—	0,1	26	247	Прозрачный
13	—	—	1,0	28	237	»
14	—	—	3,0	24	232	»
15	—	—	5,0	32	258	»

подвергнутую предварительно жесткой обработке. Как известно, продукты деструкции целлюлозы обладают высокой растворимостью.

Представляет интерес выяснение состава соединения, образующегося при взаимодействии целлюлозы с четвертичным аммониевым основанием, и его изменение при добавлении едких щелочей. Используя принцип прямого метода определения состава щелочной целлюлозы [7], нами был определен состав соединений целлюлозы с указанными основаниями. Целлюлоза, химически связанная с органической и неорганической гидроокисью, выделялась из раствора или набухшей массы изоамиловым спиртом. В выделенных соединениях определялись молярные соотношения целлюлозы и четвертичного аммониевого основания или целлюлозы, основания и соответствующей щелочи. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Приведенные данные показывают, что при взаимодействии целлюлозы, как с полностью ее растворяющим четвертичным аммониевым основанием, так и с основанием, вызывающим лишь набухание, образуется соединение,

Таблица 3

№ по пор.	Наименование четвертичного аммониевого основания	Состав исходного раствора в %				Химический состав соединения, выделенного из раствора
		целлюл.	R_4NOH	NaOH	KOH	
1	$(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)NOH$	3	34	—	—	$(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot R_4NOH$
2	$(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)NOH$	3	34	—	—	$(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot R_4NOH$
3	$(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)NOH$	3	34	0,5	—	$(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 0{,}6R_4NOH \cdot 0{,}5NaOH$
4	$(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)NOH$	3	34	1,0	—	$(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 0{,}5R_4NOH \cdot 0{,}7NaOH$
5	$(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)NOH$	3	34	—	0,5	$(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 0{,}8R_4NOH \cdot 0{,}3KOH$
6	$(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)NOH$	3	34	—	1,0	$(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 0{,}7R_4NOH \cdot 0{,}4KOH$

в котором на два глюкозных остатка в среднем приходится одна молекула органической гидроокиси. Присутствие в растворе едкого натра или кали приводит к уменьшению количества четвертичного аммониевого основания, химически связанного с целлюлозой; в последнем случае в соединении наряду с указанным основанием находится едкий натр или кали.

Обращает на себя внимание значительное связывание целлюлозой едкого натра и калия из растворов, имеющих низкие концентрации указанных щелочей. Молярное соотношение между четвертичным аммониевым основанием и целлюлозой в соединении, полученном при взаимодействии целлюлозы с указанной гидроокисью, примерно соответствует молярному соотношению между суммой гидроокисей (основания и едкого натра или кали) и целлюлозой в соединении, образованном при растворении целлюлозы в четвертичном аммониевом основании в присутствии едких щелочей. Однако в последнем случае целлюлоза полностью не растворяется, а лишь сильно набухает.

На основании полученных экспериментальных данных процесс растворения целлюлозы в четвертичном аммониевом основании можно представить следующим образом: при взаимодействии целлюлозы с основанием происходит сольватация активных целлюлозных групп полярными группами растворителя и образование химического соединения между молекулами целлюлозы и гидроокиси; одновременно с этим неполярная часть молекул основания препятствует взаимодействию между отдельными сольватированными целлюлозными цепями; при достаточной величине молекул четвертичного аммониевого основания происходит полный разрыв связей между макромолекулами целлюлозы, следствием чего является переход сольватированных цепей целлюлозы в раствор.

Четвертичные аммониевые основания, полностью растворяющие целлюлозу, имеют молекулярный вес (табл. 1) и, соответственно, молекулярный объем больше по сравнению с гидроокисями, вызывающими лишь набухание целлюлозы.

Можно предположить, что при взаимодействии целлюлозы с гидроокисями тетраэтил-, триметилбензил- и триметилфениламмония величина молекул последних является не достаточной для полного предотвращения взаимодействия между отдельными макромолекулами целлюлозы. Вследствие этого целлюлоза в указанных гидроокисях не растворяется, а лишь сильно набухает. Добавление к исследуемому раствору едкого натра или кали приводит к уменьшению количества молекул четвертичного аммониевого основания, вступающих во взаимодействие с активными целлюлозными группами, и создает условия для повышения интенсивности взаимодействия между отдельными макромолекулами целлюлозы. Следствием этого является понижение растворимости целлюлозы.

Высказанное предположение подтверждается тем фактом, что из трех неорганических щелочей ($NaOH$, KOH, NH_4OH) гидроокись аммония

не влияет на растворимость целлюлозы в органическом основании, а едкое кали оказывает меньшее влияние по сравнению с едким натром. Как известно, гидроокись аммония не образует с целлюлозой химического соединения, а энергия взаимодействия целлюлозы с едким натром выше, чем с едким кали.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что целлюлоза полностью растворима только в трех основаниях: гидроокисях диметилфенилбензил-, триэтилбензил-, и триэтилфурфуриламмония.

2. На основании экспериментальных данных предложен механизм растворения целлюлозы в четвертичных аммониевых основаниях.

Научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступило
4.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Lilienfeld, Ам. пат. 1771462 (1930).
2. Th. Lieser, Ann. **228**, 276 (1937).
3. L. Bock, Ind. Eng. Chem. **29**, 285 (1937).
4. D. Powers, L. Bock, Ам. пат. 2009015 (1935).
5. L. Lilienfeld, Герм. пат. 443095 (1924).
6. Е. Фокина, Технический бюллетень, № 2, изд. ГУИВ, М. 1939.
7. J. Cladstons, J. Cnem. Soc. 2, 11 (1852).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

КРИШНА БАГАДУР и С. РАНГАНАЯКИ

ОБРАЗОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТ В ВОДЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ РАСТВОРЕННЫЙ УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ И КОЛЛОИДНУЮ ОКИСЬ МОЛИБДЕНА, ПОД ВЛИЯНИЕМ ИСКУССТВЕННОГО СВЕТА

При воздействии света на водный раствор параформальдегида, содержащий хлорное железо и азотнокислый калий, происходит ряд реакций, в результате которых образуется некоторое количество аминокислот [1].

Природа образованных аминокислот зависит как от pH раствора, так и от продолжительности освещения [2]. Был также предложен возможный механизм образования этих аминокислот [3]. Было замечено, что если смесь параформальдегида, окиси молибдена и воды подвергнуть искусственному освещению, то в этой смеси также образуется ряд аминокислот. Эти наблюдения были подтверждены проф. Леонида Санта-Мария в Институте общей патологии в Милане [4] и скоро будут опубликованы. В этих опытах азот, входящий в состав аминокислот, поступает из воздуха.

Было замечено, что при наличии в смеси подходящего катализатора, например окиси молибдена в коллоидном состоянии, происходит аналогичная фиксация азота, если воздействию света подвергается предварительно стерилизованная водная смесь и в растворе находится такой источник углерода, как параформальдегид. Однако в опытах, описанных в этой работе, мы наблюдали, что если вода содержит некоторое количество растворенной двуокиси углерода, то не требуется никакого иного источника углерода. В наших опытах углерод синтезирующихся аминокислот берется из растворенной двуокиси углерода, которая при освещении образует формальдегид [5—7], из которого затем получаются углеродсодержащие свободные радикалы. Эти свободные радикалы в результате ряда реакций, активируемых и инициируемых светом, образуют в качестве конечного продукта аминокислоты. Азот аминокислот поступает за счет фиксации атмосферного азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления коллоидной окиси молибдена растворяют 10 *г* молибдата калия, не содержащего аминокислот, в 70 *мл* дистиллированной воды и добавляют 6 *N* раствор соляной кислоты до тех пор, пока смесь не становится явно кислой. Раствор помещают в пергаментный мешок и диализуют в течение 10 дней дистиллированной водой. Диализ проводят в трехлитровом химическом стакане, в который наливают 2,5 *л* дистиллированной воды; воду меняют через каждые 24 *ч*. Приготовленная таким образом коллоидная окись молибдена не содержит аминокислот, что подтверждается анализом. В две хорошо очищенные конические колбы «Сигкол», емкостью 600 *мл*, наливают по 400 *мл* дважды перегнанной воды и по 20 *мл* коллоидного раствора, приготовленного описанным выше способом. Небольшие количества этих растворов осторожно отбирались для анализа на содержание аминокислот. Оказалось, что растворы из обеих колб не содержали аминокислот.

Определение аминокислот производилось методом радиальной бумажной хроматографии, как это было предложено Гири [8—10], при помощи ватмановской фильтровальной бумаги № 1 и смеси бутанол — уксусная кислота — вода в качестве проявляющего растворителя; для окраски зон служил ацетоновый раствор нингидрина. Для проведения каждого анализа на фильтровальную бумагу наносилось по 100 капель раствора.

Колбы с водными растворами затыкались ватой и стерилизовались нагреванием в течение 30 *мин* под избыточным давлением 0,7 *кг/см*²*, выдерживались с целью инкубации в течение 24 *ч* и снова стерилизовались. Такая двойная стерилизация производилась для обеспечения полной стерильности. По охлаждении колбы помещались на 24 *ч* в атмосферу двуокиси углерода, чтобы некоторое количество последней могло перейти в растворы, находящиеся в колбах.

Одна из колб для защиты от воздействия света была покрыта несколькими слоями плотного черного фетра. Обе колбы, как покрытая, так и непокрытая, помещались для экспозиции на расстоянии 45 *см* от электрической лампы в 1000 W. Установка для освещения была помещена в особой комнате, где воздух не содержал аммиака

* В оригинале 10 фунтов (очевидно, на 1 кв. дюйм).

или летучих аминов. Колбы помещались под лампу одновременно, чтобы оба раствора, как открытый, так и защищенный от света, могли бы находиться при одной и той же температуре.

Растворы подвергались воздействию света электролампы в 1000 W в течение 100 *ч*, после чего производилась идентификация образовавшихся аминокислот указанным выше способом.

В растворе, находившемся в темноте, не обнаружено никакого присутствия аминокислот. В растворе, подвергнутом освещению, обнаружено присутствие глицина, аланина, аспарагиновой кислоты и норлейцина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, при воздействии света на водный раствор, содержащий растворенную двуокись углерода и коллоидную окись молибдена в качестве катализатора, происходит активация двуокиси углерода в растворе и образуются формальдегид и свободные радикалы; действительно, последние же соединяются с атмосферным азотом с образованием аминокислот. Как уже сообщалось, в воде, содержащей растворенную двуокись углерода, после воздействия освещения обнаруживается формальдегид [8—10].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при освещении 1000 W электрической лампой стерилизованного водного раствора двуокиси углерода, содержащего коллоидную окись молибдена в качестве катализатора, в растворе синтезируются глицин, аланин, аспарагиновая кислота и норлейцин. В контрольных опытах без освещения образования аминокислот не наблюдалось.

2. При таком синтезе углерод аминокислот берется из растворенной двуокиси углерода, а азот — в результате прямой фиксации азота воздуха.

Химическое отделение
Аллахабадского университета
Индия

Поступило
30.1.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Bahadur, Nature 13, 1141 (1954).
2. K. Bahadur, S. Ranganayaki, C. r. 10 (1955).
3. K. Bahadur, S. Ranganayaki, Proc. Natl. Aca. Sci. 23, A, I, 21 (1954).
4. L. Santamaria, Institute di Patologia Generale, Milano, Italy, Private Communication, Oct. 6 (1956).
5. B. Moore, T. Webster, Proc. Roy. Soc. 87B, 163 (1914); Biochemistry, 38; Edward, Arnold, London (1921); Proc. Roy. Soc. 90B, 168 (1918); J. Chem. Soc., 1921, 119, 1025.
6. C. W. Porter, H. C. Ramsperger, J. Am. Chem. Soc. 47, 79 (1925).
7. E. C. Baly, J. B. Davies, M. R. Johnson, H. Shanassy, Proc. Roy. Soc. 116A, 197 (1927).
8. K. V. Giri, Current Science 20, 258 (1951).
9. K. V. Giri, A. L. N. Prasad, Nature 168, 786 (1951).
10. K. V. Giri, K. Krishnamurthy, Y. A. Venkitasubramanian, Current Sci. 21, 11 (1952).

М. И. КАБАЧНИК, С. Т. ИОФФЕ и К. В. ВАЦУРО

МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ТАУТОМЕРНОГО КЕТО-ЦИС-ТРАНС-ЭНОЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

В растворах β-дикарбонильных соединений с открытой цепью, в общем случае, существует равновесие трех форм: кетонной, цис-энольной и транс-энольной. При этом считается, что цис-форма обладает внутрикомплексным строением с внутримолекулярной водородной связью. В немногих случаях (формилфенилуксусный эфир и др.) были выделены геометрические изомеры энолов. Хенека [1] показал, что некоторые α- и γ-замещенные β-дикарбонильные соединения не дают известной цветной реакции на энольные формы с хлорным железом, хотя по данным бромометрического титрования они содержат достаточное количество энольных форм. Он объяснил это наличием лишь транс-энольных форм (стерическое препятствие цис-энолизации), не способных к образованию внутрикомплексных солей.

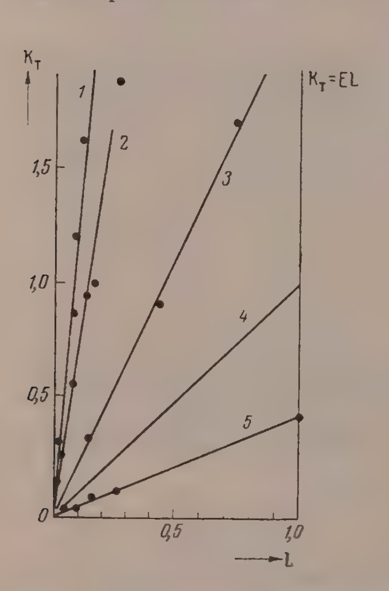
Рассматривая кето-цис-транс-энольное таутомерное равновесие, как равновесие кислотноосновное, протолитическое, в котором участвуют кислоты трех разных химических типов, и, применяя теорию Бренстеда-Измайлова [2], можно написать для констант ионизации этих кислот в двух избранных растворителях S_1 и S_2:

$$pK_{KS_1} = pK_{KS_2} + C_1$$
$$pK_{ЭцS_1} = pK_{ЭцS_2} + C_2$$
$$pK_{ЭтS_1} = pK_{ЭтS_2} + C_3$$

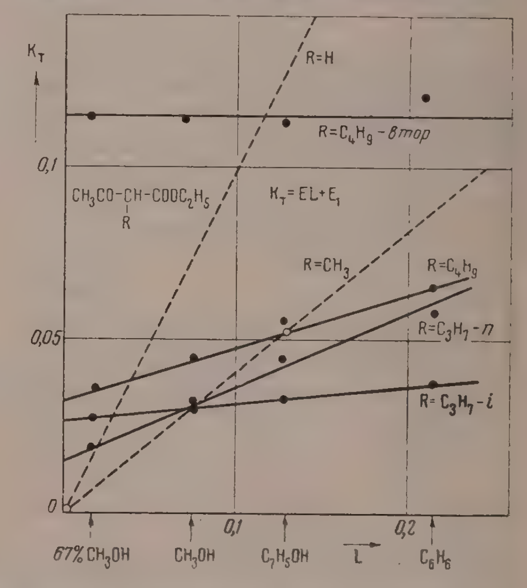
Отсюда, повторив ход рассуждений, примененных нами ранее [3] при рассмотрении основных закономерностей кетоэнольного равновесия, можно вывести зависимость, характеризующую изменение константы равновесия кетон — сумма энолов с изменением растворителя:

$$K_{TS} = EL + E'L' \qquad (1)$$

Здесь E и E' — «энолизируемости» кетонных форм в сторону цис- и, соответственно, транс-энольных форм, а L и L'— «энолизирующая способность растворителя» (при цис- и транс-энолизации). E и E' не зависят от растворителя и определяются строе-



Фиг. 1. Зависимость K_T от растворителя для: 1 — циклогексанокарбонового эфира; 2 — ацетилкамфоры; 3 — бензоилуксусного эфира; 4—ацетоуксусного эфира; 5 — циклопентанонкарбонового эфира



Фиг. 2. Зависимость K_T от растворителя для α-замещенных ацетоуксусных эфиров

нием кетоэнола, а L и L' зависят только от растворителя; они — общие для всех кетоэнолов и равны константам таутомерного равновесия веществ, принимаемых за стандарт при цис- и транс-энолизации. При отсутствии транс-энолизации $E' = 0$ и формула (1) превращается в известную формулу Мейера.

Мы определили положение равновесия ряда кетоэнолов в 67%-ном метаноле, метаноле, этаноле, бензоле и некоторых других растворителях бромометрическим методом при прямом и обратном титровании. При этом мы нашли, что циклопентанон-, циклогексанон- и метилциклогексанонкарбоновые эфиры, способные только к цис-энолизации («цис-фиксированные энолы»), строго следуют формуле Мейера, равно как и другие кетоэнолы, с открытой цепью, изученные ранее, и ацетилкамфора, для которой весьма вероятна цис-энолизация. Из фиг. 1 видно, что в координатах K_T и L для всех этих веществ хорошо соблюдается линейная зависимость Мейера (прямые проходят через начало координат). Для этилтетроновой кислоты (I), циклических изопропилиденовых эфиров метил- и этилмалоновых кислот (II) и (III) и 2-метилдигидрорезорцина (IV), для которых возможна только транс-энолизация (транс-фиксированные энолы [4], но с однократной энолизацией), константа равновесия не зависит от растворителя (табл. 1).

Из этих двух серий опытов следует, что, во-первых, ацетоуксусный эфир (стандартное вещество Мейера) может быть сохранен в качестве стандарта при цис-энолизации и, во-вторых, что L' — есть величина постоянная, и окончательно вместо формулы (1) следует писать:

Таблица 1

№ вещества	Константы равновесия				
	67% CH_3OH	CH_3OH	$CHCl_3$	C_2H_5OH	C_6H_6
I	24,4	28,1	24,4	24,6	н. р.
II	—	1,26	1,55	1,58	1,43
III	—	2,51	2,74	2,78	2,55
IV	22,0	28,7	—	15,0	—

$$K_{TS} = EL + E_1. \tag{2}$$

Кетоэнолы, в растворах которых содержатся как цис-, так и транс-энольные формы, должны характеризоваться также линейной зависимостью $K_т$ от L, но прямые не проходят через начало координат, отсекая на оси ординат отрезок E_1. К этому типу должны относиться кетоэнолы, изученные Хснекой, формилфенилуксусный эфир и др. Результаты определения $K_т$ для α-алкилацетоуксусных эфиров в тех же растворителях приведены на фиг. 2. Если метилацетоуксусный эфир дает прямую, проходящую через начало координат (только цис-энолизация), то уже пропилацетоуксусный эфир отсекает отрезок E_1 на оси ординат, что указывает на присутствие транс-энольной формы. По мере разветвления цепи заместителя уменьшается тангенс угла наклона (величина E) и наиболее стерически затрудненному вторично-бутилацетоуксусному эфиру отвечает прямая, почти параллельная оси абсцисс, что указывает на очень незначительную цис-энолизацию и приближает это вещество к «транс-фиксированным» энолам. По данным фиг. 2 мы вычислили содержание цис-энольных форм в энольной фракции этих кетоэнолов по простой формуле:

$$\text{Содержание цис-энола} = \frac{100EL}{EL+E_1}\,\%. \tag{3}$$

Результаты приведены в табл. 2 (R—α-заместитель).

Таблица 2

R	E	E_1	Содержание цис-энола в энольной фракции в %			
			67% CH_3OH	CH_3OH	C_2H_5OH	C_6H_6
CH_3	0,4	0	Только цис-форма			
C_3H_7	0,201	0,015	25,1	51,1	63,4	75,0
C_4H_9	0,156	0,033	10,6	26,9	37,9	51,5
i-C_3H_7	0,050	0,026	4,6	13,0	19,9	30,1
втор.-C_4H_9	0,019	0,116	0,4	1,3	2,1	3,5

Аналогичным образом было определено содержание цис-энола в энольной фракции формилфенилуксусного эфира в различных растворителях. Мы нашли $E = 7{,}253$ и $E_1 = 1{,}208$. Отсюда содержание цис-энола в энольной фракции: в $CHCl_3$ 35,3%, в C_6H_6 57,3%, в эфире 71,1 % и гексане 87,7%. Таким образом, применение теории кислотноосновного таутомерного равновесия позволяет количественно оценить содержание отдельных форм в растворах в сложной системе: кетон — цис-энол — транс-энол.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность приложения к таутомерному равновесию сложной системы, содержащей кетонные и цис-транс-энольные формы основных закономерностей кислотноосновного протолитического равновесия.

2. Выведена общая формула для определения константы таутомерного кето-цис-транс-энольного равновесия. Известная эмпирическая формула Мейера является частным случаем этой общей зависимости.

3. На примерах α-замещенных ацетоуксусных эфиров и формилфенилуксусного эфира разработан метод количественного определения содержания цис-транс-энольных форм в растворах.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 21.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Henecka, Chemie der beta-dicarbonylverbindungen, Springer-Verlag, 1950, стр. 122 и сл.
2. J. N. Brönsted, Chem. Rev. 5, 291 (1928); Z. phys. Chem, **169**, 32 (1934); Н. А. Измайлов, ЖФХ **23**, 639, 643 (1949); **24**, 321 (1950); труды НИИХим. ХГУ **10**, 5 (1953).
3. М. И. Кабачник, ДАН **83**, 859 (1952).
4. B. Eistert, W. Reiss, Ber. **87**, 92, 108 (1954).

Н. А. АДРОВА и М. М. КОТОН

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ПЛАСТМАСС

СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛУЧЕНИЕ 1,4-ДИ-[2-(5-ФЕНИЛОКСАЗОЛИЛ)]БЕНЗОЛА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ В ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ ПЛАСТМАССЕ

Большое практическое применение в сцинтилляционных счетчиках для регистрации радиоактивных излучений получил в настоящее время 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)]бензол как в растворах ароматических углеводородов, так и в полистироле в качестве добавок к основному сцинтиллятору (*p*-терфенилу, 2,5-дифенилоксазолу).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)]бензола нами был выбран метод, описанный в работе Хейса с сотрудниками [1]. Исходным веществом для синтеза являлся солянокислый фенациламин, который превращался в дифенацилтерефтальамид. Последний циклизовался нагреванием с хлорокисью фосфора в 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)]бензол по следующей схеме:

$C_6H_5-CO-CH_2-NH-CO$

$C_6H_5-CO-CH_2-NH-CO$

$\xrightarrow{POCl_3}$

C_6H_5 N N C_6H_5 O O

Солянокислый фенациламин [2, 3] получался из ω-бромацетофенона через промежуточную стадию получения продукта присоединения, ω-бромацетофенона к уротропину кислым гидролизом последнего. К раствору 8 *г* терефталилхлорида в 100 *мл* сухого пиридина при перемешивании прибавлялось 14 *г* солянокислого фенациламина, после чего реакционная смесь кипятилась в течение 15 *мин* на песчаной бане. После охлаждения содержимое колбы выливалось в воду, выпавший осадок отсасывался и высушивался. Выход неочищенного продукта количественный. Для дальнейшего синтеза дифенацилтерефтальамид употреблялся без дополнительной очистки.

Смесь 4 *г* дифенацилтерефтальамида и 150 *мл* хлорокиси фосфора кипятилась 6—8 *ч*. После этого большая часть хлорокиси фосфора отгонялась, а остаток после отгонки хлорокиси фосфора выливался в воду. Выделившиеся кристаллы отсасывались и высушивались на воздухе. Продукт очищался 2—3-кратной перекристаллизацией из пиридина в присутствии активированного угля и хроматографированием над окисью алюминия в толуоле. Полученный 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)]бензол имеет т. пл. 242—243°. Литературные данные: т. пл. 237—238° [1], 245° [4]. Выход 39%, считая на дифенацилтерефтальамид.

Приготовление сцинтилляционной пластмассы производилось обычным путем [3], с тем отличием, что вводимые в мономер стирола *p*-терфенил и 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)]бензол растворялись при нагревании. Полученные образцы подвергались отжигу для снятия внутренних напряжений. Для получения эффективной сцинтилляционной пластмассы 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)] бензол вводился в полистирол как в виде основного сцинтиллятора (табл. 1), так и в виде добавок к основному сцинтиллятору (*p*-терфенилу, 2,5-дифенилоксазолу) (табл. 2).

Таблица 1

Сцинтилляционные свойства пластмассы, содержащей в качестве основного сцинтиллятора 1,4-ди- [2-(5-фенил-оксазолил)]бензол

№ по пор.	Сцинтиллирующее вещество	Содержание в стироле в %	Относит. величина импульсов	Примечание
1	Терфенил	2	100	
2	1,4-Ди-[2-(5-фенилоксазолил)]бензол	0,5	102	
3	1,4-Ди-[2-(5-фенилоксазолил)]бензол	1,0	90	Вещество растворилось не полностью

Таблица 2

Влияние добавки 1, 4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)]бензола на сцинтилляционные свойства полистирольных пластмасс, содержащих в качестве основного сцинтиллятора *р*-терфенил и 2,5-дифенилоксазол

№ по пор.	Содержание сцинтиллирующих веществ в полистироле в %			Относительная величина импульсов
	р-терфенил	2,5-дифенилоксазол	1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)] бензол	
1	2	—	—	100
2	2	—	0,01	132
3	2	—	0,02	139
4	2	—	0,05	128
5	2	—	0,1	123
6	—	1	—	105—115
7	—	1	0,01	100
8	—	1	0,02	115
9	—	1	0,05	117
10	—	1	0,1	117

Из данных табл. 1 видно, что 1,4-ди-[2-(5 фенилоксазолил)] бензол обладает значительно большей эффективностью в полистироле, чем *р*-терфенил; однако ввести его в стирол в количестве большем, чем 0,5%, не удается ввиду его плохой растворимости, что ограничивает его самостоятельное применение в качестве сцинтиллятора. Очень эффективными оказались добавки 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)]бензола к *р*-терфенилу по сравнению с дифенилоксазолом (табл. 2).

Повышение сцинтилляционной эффективности пластмасс, содержащих добавки 1,4,ди-[2-(5-фенилоксазолил)] бензола, по-видимому, может быть объяснено сдвигом максимумов спектров поглощения и люминесценции в область наибольшей чувствительности фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-19).

ВЫВОДЫ

1. Получен 1,4-ди-[2-5-фенилоксазолил)]бензол высокой чистоты,
2. Описан метод получения высокоэффективных пластмасс, содержащих 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)] бензол и *р*-терфенил.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
27.II.1957

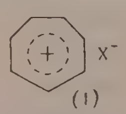
ЛИТЕРАТУРА

1. F. N. Hayes, B. S. Rogers, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1850 (1955).
2. C. Mannich, F. L. Hahn, Ber. **44**, 1542 (1911).
3. Н. А. Адрова, М. М. Котон и Ф. С. Флоринский, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 385
4. R. C. Sangster, J. W. Irvine, J. Chem. Phys. **24**, 670 (1956).

М. Е. ВОЛЬПИН, И. С. АХРЕМ и Д. Н. КУРСАНОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БРОМТРОПИЛИДЕНА С ПЯТИХЛОРИСТЫМ ФОСФОРОМ

В последние годы получили развитие работы по химии устойчивого ароматического иона тропилия (I) [1] и его производных



(I)

В настоящей работе ранее описанный нами [2] метод получения солей тропилия действием PCl_5 на тропилиден был распространен на бромтропилиден (II, положение брома указано произвольно) с целью получения солей бромтропилия (III) по схеме:

$$\text{(II)} + PCl_5 \longrightarrow \text{(III)}\ Cl^- + PCl_3 + HCl$$

Однако оказалось, что продукт реакции при растворении в воде образует не раствор соли бромтропилия (III), а превращается в соль окситропилия (IV), выделенную в виде хлорплатината и осаждением тетрафенилборнатрием. При нейтрализации раствора соли окситропилия содой образуется тропон (V), описанный Даубеном и Ринголдом [3] и Дёрингом и Детертом [4]. Тропон в свою очередь при обработке HBr легко превращается в бромид окситропилия (IV) (X = Br).

(IV) (V)

Такая, на первый взгляд неожиданная, реакция обмена малоподвижного брома в бромтропилии на гидроксил становится легко понятной, если учесть, что ионы тропилия и его замещенных в водных растворах находятся в кислотноосновном равновесии [1]: $C_7H_7^+ + 2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + C_7H_7OH$. В случае бромтропилия атака молекулы воды (или аниона OH^-) может протекать либо по одному из шести незамещенных атомов углерода, либо по атому углерода, связанному с бромом. В первом случае будет иметь место обратимая реакция (1), во втором случае (2) продукт присоединения (VI)

(1) (2) (VI)

Br^- OH^-

будет необратимо отщеплять более электрофильный атом Br (в виде Br^-) с образованием окситропилия (в кислой среде) или тропона (с отщеплением HBr при больших pH). Таким образом, весь бромтропилий практически необратимо превращается в окситропилий. Возможно также, что промежуточное соединение (VI) в действительности не образуется, а обмен Br на OH происходит по S_N2 механизму через соответствующее переходное состояние. Аналогию такого рода легкому протеканию нуклео-

фильного замещения галоида в ароматических системах можно найти в реакциях пикрилхлорида, где также подвижность галоида обусловлена легкостью нуклеофильной атаки на атом углерода, связанный с галоидом.

В недавно появившемся обзоре [5] Дёринг указывает, что, по его неопубликованным данным, при бромировании бромтропилидена и последующем отщеплении HBr им получен бромистый бромтропилий, легко гидролизующийся в тропон. Таким образом наши результаты полностью согласуются с данными Дёринга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромтропилиден. Раствор диазометана (0,11 *мол*) в 4 *л* бромбензола подвергали ультрафиолетовому облучению до прекращения выделения N_2. Выделяли фракцию (9,59 *г*) с т. кип. 48—81° (17 *мм*); n_D^{20} 1,5670; содержит 69,4% бромтропилидена, что определялось гидрированием ее в спирте над Pt-чернью. Выход бромтропилидена 35,4%.

Тропон. 0,53 *г* бромтропилидена и 1,32 *г* PCl_5 перемешивали в 10 *мл* безводного CCl_4 при комнатной температуре в течение 5 *ч*. Осадок отделяли фильтрованием и растворяли в небольшом количестве воды. Водный раствор нейтрализовали Na_2CO_3, экстрагировали эфиром и сушили над Na_2SO_4. После отгонки растворителя в вакууме выделили 0,21 *г* тяжелой вязкой жидкости с т. кип. 105° (10 *мм*); n_D^{25} 1,6095. Вещество оказалось тропоном (выход 63,7%). Литературные данные: т. кип. 104,0—105,5° (10 *мм*); n_D^{25} 1,6090 [3].

Бромистый окситропилий. Бензольный раствор тропона, полученного из 0,54 *г* бромтропилидена и 1,31 *г* PCl_5, насыщали HBr. Выделили 0,16 *г* белого негигроскопичного вещества, хорошо растворимого в воде, спирте, нерастворимого в эфире. При нагревании до 250° вещество обугливается, не плавясь.

Найдено %: C 44,30; 44,59; H 3,91; 3,71;
Br 42,57; 42,62

C_7H_7OBr. Вычислено %: C 44,95; H 3,69; Br 42,72

Весь бром в полученном веществе является ионным, что доказано титрованием его раствором нитрата ртути. Найдено 42,2% Br. Вычислено для C_7H_7OBr 42,7% Br. Полученное вещество является бромистым окситропилием. Ультрафиолетовый спектр бромистого окситропилия в водном растворе: $\lambda_{max} = 312$ mμ; $\lg \varepsilon = 3{,}96$; при подкислении раствора спектр не изменяется.

Тетрафенилбор-окситропилий. Раствор 0,15 *г* бромтропилидена в 2 *мл* гептана кипятили с 0,37 *г* PCl_5 45 *мин* при перемешивании. Осадок отделяли и растворяли в небольшом количестве воды. При добавлении водного раствора тетрафенилборнатрия мгновенно выпадал желтый осадок тетрафенилбор-окситропилия. Выход 0,21 *г* (56,8%). Вещество растворимо в спирте, не растворимо в воде; быстро разлагается при хранении.

Гексахлорплатинат окситропилия. 0,37 *г* бромтропилидена и 0,75 *г* PCl_5 кипятили 30 *мин* в гептане при перемешивании. Осадок растворяли в сухом нитрометане. Гексахлорплатинат осаждали из нитрометана при добавлении концентрированного водного раствора H_2PtCl_6 в виде оранжевого осадка. Гексахлорплатинат не растворим в неполярных растворителях, растворим в воде и спирте. Гексахлорплатинат окситропилия был также получен обработкой тропона концентрированным водным раствором H_2PtCl_6.

Найдено %: C 26,85; 26,94;
H 2,60; 2,40

$C_{14}H_{14}O_2PtCl_6$. Вычислено %: C 27,00; H 2,16

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при действии PCl_5 на бромтропилиден и при последующей обработке водой образуется соль окситропилия, превращающаяся в щелочном растворе в тропон.

2. Полученные данные указывают на способность атома брома в солях бромтропилия легко вступать в реакции нуклеофильного замещения.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
21. II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc. 76, 3203 (1954).
2. Д. Н. Курсанов и М. Е. Вольпин, ДАН (1957) 113, № 2, 339
3. E. H. J. Dauben, H. J. Ringold, J. Am. Chem. Soc. 73, 876 (1951).
4. W. E. Doering, F. L. Detert, J. Am. Chem. Soc. 73, 876 (1951).
5. W. E. Doering, H. Krauch, Angew. chem. 68, 661 (1956)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 6

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

Как известно из литературы, был сделан ряд попыток синтезировать метилолпирролидон $(CH_2)_3CONCH_2OH$ (I). При действии пирролидона на 30%-ный раствор формальдегида в кислой среде Реппе [1] получил продукт, которому приписал строение (I). Позже Брайтенбах [2] показал, что полученное Реппе соединение является биспирролидонилметаном $CH_2[N(CH_2)_3CO]_2$ (II), а не (I); получить же (I) Брайтенбаху также не удалось.

Авторами данного письма в результате изучения реакции формальдегида с лактамами в щелочной среде получено соединение (I) (нагревание при 80—85°, 4—5 *ч*) с выходом 85—90%, т. пл. 77—79,5°.

Найдено %: C 52,48; 52,39; H 7,75; 7,86; N 12,34; 12,26
$C_5H_9O_2N$. Вычислено %: C 52,22; H 7,83; N 12,15
Найдено гидроксильное число 460
Вычислено гидроксильное число 487.

Для доказательства строения (I) это соединение было переведено в хлорметилпирролидон $(CH_2)_3CONCH_2Cl$ (III) взаимодействием с $SOCl_2$, выход 85%, т. кип. 97—97,5° (4 *мм*), n_D^{20} 1,5022, d_4^{20} 1,2381; найдено MR 31,86, вычислено для C_5H_8ONCl MR 31,90. Аналогично α-хлорэфирам вещество (III) легко гидролизуется водой с количественным выделением HCl, титрованием которой 0,1 N раствором NaOH найден молекулярный вес (III) 134,4; вычислен молекулярный вес 133,6.

М. Ф. Шостаковский,
Ф. П. Сидельковская
и М. Г. Зеленская

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Reppe, Ann. 596, 210 (1955).
2. T. W. Breitenbach, F. Galinovsky, H. Nesvabda и др. Monatsch, 87, 367 (1956).

Глубокоуважаемый редактор!

ОБРАЗОВАНИЕ LiO_2 ИЗ $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$

Способность к образованию надперекисей, т. е. соединений, кристаллическая решетка которых состоит из ионов металла и молекулярных ионов O_2^-, характерна для K, Rb, Cs, Na. Предположение о возможности существования аналогичного соединения лития было высказано [1] лишь на основании расшифровки спектров поглощения растворов металлического лития в жидком аммиаке, подвергнутых быстрому окислению кислородом при —78°. Синтез соединения $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, осуществленный Добрыниной [2], позволил авторам настоящего письма дать более конкретное доказательство существования LiO_2. Как было показано на примере $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$, $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$, [3—4], процесс распада пероксигидратов перекисей замечателен тем, что приводит, в определенных условиях, к образованию некоторой доли надперекиси металла. Подвергая сушке пероксигидрат перекиси лития в вакуум-сушильном шкафу при остаточном давлении 10 *мм* рт. ст. и при 100°,

температуре, близкой к температуре распада кристаллизационной H_2O_2 в соединении $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, нами впервые получен препарат, содержащий, наряду с Li_2O_2 с примесью LiOH и Li_2CO_3, $\sim 9\%$ вес. LiO_2.

И. И. Вольнов
и А. Н. Шатунина

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
4. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Eng. News, 31, № 39, 4012 (1953).
2. С. З. Макаров и Т. А. Добрынина, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 412 1956, 294.
3. И. И. Вольнов, В. Н. Чамова и Е. И. Латышева, Ж. неорг. хим. 2, № 2, 263 (1957).
4. И. И. Вольнов и Е. И. Латышева, Ж. неорг. хим. 2, № 2, 259 (1957).

CONTENTS

ANORGANIC CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Цена 10 р. 50 к.